

Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen

Janka Seeger

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen

Janka Seeger

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 188

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-903-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 188

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2013)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-903-4

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Lanthan-Wolframat $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (genannt LWO) ist ein keramisches Material mit einer Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit. Damit ist es ein guter Kandidat für ein Membranmaterial zur Wasserstoffabtrennung aus einem Synthesegas in einem fossilen Pre-Combustion-Kraftwerk. Die vorliegende Arbeit zeigt eine Werkstoffoptimierung des LWO durch Substitutionen, mit dem Ziel, die Mischleitfähigkeit und damit den Wasserstofffluss durch eine LWO-Membran deutlich zu erhöhen.

Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Herstellung und Charakterisierung des unsubstituierten LWO. Hier wird gezeigt, dass ein einphasiges LWO-Pulver reproduzierbar herstellbar ist, wobei das verwendete La/W-Verhältnis deutlich kleiner sein muss als das nominelle Verhältnis von $\text{La}/\text{W} = 6,0$. Darüber hinaus besteht eine Abhängigkeit von den verwendeten Sinterbedingungen.

Verschiedene relevante Eigenschaften des LWO wie die Stabilität unter anwendungsnahen Bedingungen, die thermische Ausdehnung, das Sinterverhalten oder die Mikrostruktur wurden bestimmt. Außerdem wurde die elektrische Leitfähigkeit des Materials gemessen. Die Messungen zeigten bis etwa $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter feuchter Atmosphäre eine vorherrschende Protonenleitfähigkeit, während unter trockener Atmosphäre die Elektronenleitfähigkeit dominierte. Oberhalb von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ dominierte die Elektronen- und Sauerstoffionenleitfähigkeit sowohl in trockener als auch in feuchter Atmosphäre.

Der Hauptteil der Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von neuen LWO-basierten Materialien durch Substitutionen mit dem Ziel einer verbesserten Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit. Als Substitutionselemente für die Lanthanseite wurden Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Nd, Tb, Y und Al, für die Wolframseite Mo, Re und Ir eingesetzt. Die Gesamtleitfähigkeit der hergestellten Materialien wurde bestimmt und mit der des unsubstituierten LWO verglichen. Die Substitution des Lanthans im LWO führte zu keiner Erhöhung der Leitfähigkeit. Durch die Substitution des Wolframs mit 20 mol% Molybdän oder 20 mol% Rhenium konnte die Leitfähigkeit dagegen deutlich erhöht werden. Dies resultierte in einem etwa siebenfach höheren Wasserstofffluss der 20 mol% molybdänsubstituierten LWO-Membran bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber dem unsubstituierten LWO. Der Einsatz der 20 mol% rheniumsubstituierten LWO-Membran erhöhte den Fluss sogar auf etwa das 10-fache.

Im letzten Teil der Arbeit wurden erste asymmetrische Membranen aus dünner Funktionsschicht und stützendem Substrat entwickelt, um den Wasserstofffluss über eine Reduzierung der Membrandicke zu steigern. Dabei gelang es, gasdichte Proben herzustellen. Allerdings kam es bei der Sinterung zu einer starken Verkrümmung dieser Proben, die eine weitere intensive Komponentenentwicklung nötig macht.

Abstract

Lanthanum tungstate $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (named LWO) is a ceramic material with mixed protonic electronic conductivity. Thereby it is a good candidate membrane material for hydrogen separation from synthesis gas in a fossil pre-combustion power plant. This work shows a material optimization by substitution targeted to clearly enhance the mixed conductivity and thereby the hydrogen flow through the LWO membrane.

The first part of the work shows the synthesis and characterization of unsubstituted LWO. It points out that monophasic LWO powder can be reproducibly synthesized. The La/W-ratio has to be considerably smaller than the nominal ratio of $\text{La/W} = 6.0$. It also depends on the used sintering conditions.

Different relevant properties of LWO like stability in conditions close to application, thermal expansion, sintering behavior or microstructure were determined. Furthermore, the electrical conductivity of the material was investigated. LWO exhibits a prevailing protonic conductivity up to $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ in wet atmospheres. Under dry atmospheres n-type conductivity was dominating. Oxygen ion and n-type conductivity dominated in wet and dry atmospheres above $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The main part of the work is concerned with the development of new LWO based materials by substitutions. The aim is to achieve an improved mixed protonic electronic conductivity. Substitution elements for lanthanum side were Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Nd, Tb, Y and Al, while for the tungsten side Mo, Re and Ir were used. The total conductivity of the developed materials was investigated and compared to that of the unsubstituted LWO. The substitution of lanthanum led to no appreciable enhancement of the conductivity whereas the substitution of tungsten with 20 mol% molybdenum or 20 mol% rhenium clearly improved it. This caused a hydrogen flow about seven times higher for 20 mol% molybdenum- and about ten times higher for 20 mol% rhenium-substituted LWO in comparison with the unsubstituted LWO at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In the last part of the work first asymmetric membranes consisting of a thin functional layer and a supporting substrate to enhance the hydrogen flow by reducing the membrane thickness were developed. It succeeded in manufacturing gastight samples. However the samples became highly curved during the sintering. Therefore, further intensive component development will be required.

Inhalt

0. Symbole und Abkürzungen	III
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Grundlagen.....	3
2.1. Anwendungsgebiete von Wasserstoffmembranen	3
2.2. Transport-Mechanismen in kristallinen Festkörpern	7
2.3. Leitfähigkeit und Permeation mischleitender Oxide.....	18
2.3.1. Leitfähigkeit	18
2.3.2. Elektrochemische Gaspermeationstheorie nach Wagner	20
2.3.3. Wasserstoff-Abtrennung durch eine Membran	24
2.4. Membranwerkstoffe zur Wasserstoff-Abtrennung	25
2.5. Literaturstudie zu Lanthan-Wolframat $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$	29
2.6. Materialentwicklung durch Substitutionsexperimente.....	34
2.7. Herstellung asymmetrischer Membranen mittels Folienguss	35
2.8. Konzept zur experimentellen Vorgehensweise	37
3. Experimentelle Durchführung	39
3.1. Probenherstellung	39
3.1.1. Pulversynthese.....	39
3.1.2. Probekörperherstellung	43
3.2. Charakterisierungsmethoden.....	47
3.2.1. Phasenzusammensetzungen: Röntgendiffraktometrie (XRD).....	47
3.2.2. Chemische Zusammensetzung: ICP-OES	47
3.2.3. Stabilitätsuntersuchungen.....	48
3.2.4. Bestimmung der Spezifische Oberfläche	48
3.2.5. Partikelgrößenverteilung	48
3.2.6. Mikrostrukturelle Charakterisierung: REM, EDX, TEM.....	49
3.2.7. Dilatometrie: Thermischer Ausdehnungskoeffizient	50
3.2.8. Sinterverhalten	51
3.2.9. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.....	51
3.2.10. Wasserstofffluss	53
3.2.11. Porosität.....	55
3.2.12. Spezifische Gasdurchlässigkeit	55
3.2.13. Leckraten-Bestimmung	55
3.2.14. Krümmungsmessung.....	56

4. Ergebnisse und Diskussion	57
4.1. Werkstoffcharakterisierung des unsubstituierten $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$	57
4.1.1. Einphasigkeitsbereich.....	57
4.1.2. Fremdphasen	59
4.1.3. Stabilitätsuntersuchungen.....	62
4.1.4. Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche.....	63
4.1.5. Thermische Ausdehnung.....	65
4.1.6. Sinterstudie.....	66
4.1.7. Mikrostruktur	67
4.1.8. Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Atmosphäre	68
4.2. Substituiertes $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$	72
4.2.1. Auswahl der Substitutionselemente und Pulverherstellung	72
4.2.2. Vergleich der Gesamtleitfähigkeiten.....	75
4.2.3. Mikrostruktur von LWO-Re20 und LWO-Mo20.....	77
4.2.4. Wasserstofffluss durch Bulkproben aus LWO5,4#P, LWO-Re20 und LWO-Mo20..	80
4.2.5. Mikrostruktur nach den Flussmessungen	86
4.3. Substratgestützte Membranen.....	89
4.3.1. Membranen mit artfremdem Substratmaterial	89
4.3.2. Membranen mit arteigenem Substratmaterial	93
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	105
6. Literaturverzeichnis	115
7. Anhang.....	123

0. Symbole und Abkürzungen

Abkürzungen

LWO	Lanthan-Wolframat $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
LWO5,4	Beispielbenennung für unsubstituiertes $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ mit $6-x = 5,4$, also $\text{La}_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$
#C	vorcalciniert vor der eigentlichen Festkörperreaktion
#F	hergestellt über Festkörperreaktion
#P	hergestellt über die nasschemische Methode, modifiziert nach Pechini
LWO-Re20	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$, substituiert mit 20 mol% Re, also $\text{La}_{6-x}(\text{W}_{0,8}\text{Re}_{0,2})\text{O}_{12-\delta}$
LWO-Nd5	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$, substituiert mit 5 mol% Nd, also $(\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05})_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
F100	Funktionsschicht, abgegossen mit Rakelspaltweite von 100 μm
F500	Funktionsschicht, abgegossen mit Rakelspaltweite von 500 μm
S15	Substrat mit 15 Gew.-% Reisstärke im Schlicker
S20	Substrat mit 20 Gew.-% Reisstärke im Schlicker
S25	Substrat mit 25 Gew.-% Reisstärke im Schlicker
HCl	Salzsäure
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
HNO_3	Salpetersäure
8YSZ	yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (8 % $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$)
NiO	Nickeloxid
CGO	Cer-Gadolinium-Oxid ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$)
MgO	Magnesiumoxid
Al_2O_3	Aluminiumoxid
Ln	Lanthanoid
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
REM	Rasterelektronenmikroskopie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
PC-SOFC	Proton Conducting Solid Oxid Fuel Cell = Protonenleitende Festoxid-Brennstoffzelle
Acc	Akzeptorion (niedrigerwertig)
M	Metallion

Kröger-Vink-Notation

•	effektive positive Ladung
/	effektive negative Ladung
x	keine effektive Ladung
$O_i^{\prime\prime}$	Sauerstoffion auf Zwischengitterplatz
$V_O^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffleerstelle
Ca_{La}^{\prime}	Ca^{2+} substituiert La^{3+}
O_O^x	Sauerstoffion auf Sauerstoffplatz
OH_O^{\bullet}	Hydroxidion sitzt auf Sauerstoffplatz
V_i^x	Leerer Zwischengitterplatz
e^{\prime}	Defektelektron im Leitungsband
h^{\bullet}	Elektronenloch im Valenzband

Symbole

a_i	-	Aktivität
A	cm^2	Proben-/ Membranfläche
A_{spez}	m^2/g	spezifische Oberfläche
B_i	s/kg	mechanische Mobilität des Ladungsträgers i
$c(H_{2\ sweep})$	ml/ml	Wasserstoffkonzentration im Sweepgasstrom
c_i	mol/cm^3	Konzentration des Ladungsträgers i
d	\AA	Netzebenenabstand
D_{50}	μm	mittlerer Partikeldurchmesser
D_0	cm^2/s	Präexponentialfaktor des Diffusionskoeffizienten
D_i	cm^2/s	Diffusionskoeffizient des Ladungsträgers i
D_i^{\bullet}	cm^2/s	Tracer-Diffusionskoeffizient des Ladungsträgers i
D_s	cm^2	spezifische Gasdurchlässigkeit
E	GPa	E-Modul
E_A	kJ/mol	Aktivierungsenergie
F	C/mol	Faradaykonstante ($F = 96485,3365\ C/mol$)
F_i	-	Triebkraft
F_{sweep}	ml/min	Sweepstromrate
h	cm	Probendicke
H_0	GPa	Härte
i_i	A/cm^2	Stromdichte des Ladungsträgers i
I	A	Stromstärke
j_i	$ml \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$	Fluss = Permeationsrate
j_{H_2}	$ml \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$	Wasserstofffluss
$j_{H_2, norm}$	$ml \cdot min^{-1} \cdot cm^{-1}$	Wasserstofffluss auf Membrandicke normiert
k_G	-	Gleichgewichtskonstante
k_i, k_i^{\bullet}	cm/s	Oberflächenaustauschkoeffizient des Ladungsträgers i
K_{IC}	$MPa \cdot m^{1/2}$	Bruchzähigkeit

l	mm	Probenlänge
l_0	mm	Ausgangslänge der Probe
L	cm	Membrandicke
n	-	ganze Zahl
\dot{N}	s^{-1}	atomarer Teilchenstrom
N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p	bar	Druck
p_i	bar	Partialdruck von Gas i im Gasgemisch
p_0	bar	Standarddruck ($p_0 = 1 \text{ bar}$)
P_i	-	Potentialgradient
Q_{Leck}	$mbar \cdot l \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$	Leckrate
r	cm	Radius
R	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	universelle Gaskonstante ($R = 8,3144621 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
t	s	Zeit
t_i	-	Überföhrungszahl des Ladungsträgers i
T	K	absolute Temperatur
u_i	$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	Ladungsträgermobilität des Ladungsträgers i
U	V	Spannung
V	cm^3	Volumen
X	-	neutrale Spezies
X^z	-	geladene Spezies
z_i	-	Ladungszahl des Ladungsträgers i
α	K^{-1}	thermischer Ausdehnungskoeffizient
η_i	J/mol	elektrochemisches Potential des Ladungsträgers i
η_{Luft}	Pa·s	dynamische Viskosität von Luft
θ	°	Einfallswinkel des Röntgenstrahls
λ	nm	Wellenlänge
μ_i	J/mol	chemisches Potential des Ladungsträgers i
σ	S/cm	Leitfähigkeit
σ_i	S/cm	Leitfähigkeit des Ladungsträgers i
$\sigma_{i,0}$	S/cm	Leitfähigkeit des Lad.trägers i bei Standard-Wasserstoffdruck [10^5 Pa]
σ_n	S/cm	Elektronenleitfähigkeit = n-leitend
σ_p	S/cm	Elektronenlochleitfähigkeit = p-leitend
φ	V	elektrisches Potential
Φ	%	Porosität

1. Einleitung und Zielsetzung

Wasserstoff ist ein wichtiger Rohstoff für verschiedene Anwendungen in der chemischen Industrie, der Kraftwerkstechnik oder als Energieträger in mobilen Anwendungen. Eine Möglichkeit Wasserstoff zu produzieren ist die Wassergas-Shift-Reaktion, die in fossilen Pre-Combustion-Kraftwerken angewendet wird. Hierbei wird aus fossilen Brennstoffen ein Gasgemisch aus CO_2 und Wasserstoff hergestellt, aus dem der Wasserstoff abgetrennt und zur Energiegewinnung verwendet werden kann. Das verbleibende CO_2 kann dann unterirdisch eingelagert oder anderweitig verwendet werden. Die notwendige Gastrennung ist in jedem Fall mit einem Wirkungsgradverlust des Kraftwerkes verbunden. Eine Möglichkeit, diesen Wirkungsgradverlust verhältnismäßig gering zu halten, ist die Gastrennung über Membranen.

Bei der Wasserstoffabtrennung mit Hilfe einer dichten keramischen Membran mit Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit wird der Wasserstoff an der Membranoberfläche in Protonen und Elektronen gespalten. Diese wandern dann unabhängig voneinander durch die Membran und rekombinieren auf der anderen Membranseite wieder zu Wasserstoff. Da die Membran gasdicht ist, erhält man so theoretisch 100 %ig reinen Wasserstoff.

Damit sie als Membran zur Wasserstoffabtrennung im Kraftwerksprozess eingesetzt werden können, müssen die Materialien eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Zum einen müssen sie im Temperaturbereich von $600\text{ }^\circ\text{C}$ bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ eine ausreichend hohe Protonen- und Elektronenleitfähigkeit besitzen. Dazu sollten die Korngrenzenwiderstände der Materialien gering sein, um die Diffusion der Ionen und Elektronen nicht zu behindern und eine Gesamtleitfähigkeit von mindestens $0,1\text{ S/cm}$ zu erreichen [LIU06]. Der angestrebte Wasserstofffluss liegt bei $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zum anderen müssen die Materialien stabil gegenüber den Bedingungen im Kraftwerk sein. Das heißt, sie müssen eine hohe chemische Stabilität gegenüber feuchten und sauren Gasgemischen, die H_2O , CO_2 und SO_x bei hoher Temperatur und hohen Drücken enthalten, besitzen.

Ein vielversprechendes Material ist Lanthan-Wolframat $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$. Dieses besitzt laut Shimura eine Protonenleitfähigkeit in der Größenordnung von $3\cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ – $5\cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ – $800\text{ }^\circ\text{C}$ [SHIM01]. Das nahe verwandte Material $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$ zeigt innerhalb kurzer Auslagerungszeiträume keinerlei Degradationen in feuchtem CO_2 - und CH_4 -haltigem Gas bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$ [ESCO09]. Allerdings ist die Gesamtleitfähigkeit geringer als beim $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$.

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Wasserstofffluss durch eine dichte keramische Membran mit einer Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit deutlich zu erhöhen. Als Ausgangsmaterial für eine solche Membran wurde Lanthan-Wolframat ($\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$) verwendet. Erreicht werden sollte die angestrebte Steigerung des Wasserstoffflusses durch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials, da die ambipolare Leitfähigkeit eines Materials proportional zu seinem Wasserstofffluss ist. Die Erhöhung der Mischleitfähigkeit sollte durch Substitutionen erreicht werden. Dafür wurden Pulver synthetisiert, bei denen die Elemente Lanthan und Wolfram des Ausgangsmaterials $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ durch gezielt ausgewählte Elemente teilweise substituiert werden. Die hergestellten Proben sollten

charakterisiert und ihre Gesamtleitfähigkeiten in unterschiedlichen Atmosphären bestimmt werden. Anschließend sollten die Wasserstoffflüsse der Materialien mit dem deutlichsten Anstieg der Leitfähigkeit bestimmt werden. Dieser Teil stellte die Hauptaufgabe in dieser Arbeit dar. Zuvor sollte allerdings das Ausgangsmaterial $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ausführlich untersucht werden. Dabei wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen es möglich ist, einphasiges Material reproduzierbar herzustellen. Zusätzlich sollten Materialeigenschaften wie die thermische Dehnung, das Sinterverhalten, die Stabilität und die Mikrostruktur untersucht werden. Da der Wasserstofffluss durch eine Membran mit abnehmender Membrandicke zunimmt, sollte zusätzlich versucht werden, erste gasdichte, asymmetrische Membranen herzustellen. Diese bestanden aus einer dünnen, dichten Funktionsschicht und einem stützenden, porösen Substrat.

2. Grundlagen

2.1. Anwendungsgebiete von Wasserstoffmembranen

Wasserstoff wird als potentieller Energieträger der Zukunft gehandelt und hat bereits in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Ein Vorteil des Wasserstoffs ist es, dass er ein sauberer Energieträger ist, bei dessen Verbrennung zur Energiegewinnung keine CO₂-Emissionen entstehen [STOL10]. Außerdem kann er im Gegensatz zu elektrischer Energie in großen Mengen und über lange Zeiträume gespeichert werden. Als Energieträger kann Wasserstoff sowohl in stationären als auch in mobilen Anwendungen verwendet werden [LÉON08].

Die wachsende Bedeutung des Wasserstoffes wird auch das Interesse an Wasserstoffmembranen steigern [NORB99]. Keramische Hochtemperatur-Wasserstoffmembranen können als Elektrolyt in protonenleitenden Brennstoffzellen [TAHE03, YAMA04, MAFF05] oder zur Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen [QI00, ZHAN03, CHEN05, SUND05], z.B. in fossilen Kraftwerken eingesetzt werden. Weitere Anwendungsgebiete umfassen die Wasserstoffproduktion [IWAH81, LEE05] und die Verwendung als Elektrolyt in der Sensortechnik [KREU96].

Für die Verwendung als gasdichter Festelektrolyt in einer protonenleitenden Brennstoffzelle (PC-SOFC = Proton Conducting Solid Oxid Fuel Cell) wird ein Material benötigt, das eine reine Protonenleitfähigkeit aufweist (Abb. 1a). Die Protonen wandern aufgrund eines Wasserstoffpartialdruckgradienten durch den Elektrolyten und reagieren auf der anderen Elektrolytseite mit Sauerstoff zu Wasser. Die zum Ladungsausgleich notwendigen Elektronen müssen über einen äußeren Stromkreis fließen und können so einen elektrischen Verbraucher versorgen.

Auch für die Verwendung als Sensor wird ein rein protonenleitendes Material benötigt. Solche keramischen Sensoren können zur Quantifizierung von Wasserstoff oder Feuchte [YAJI91] in Heißgasströmen [TANI05] oder in geschmolzenen Metallen oder Salzen [FONT08] eingesetzt werden.

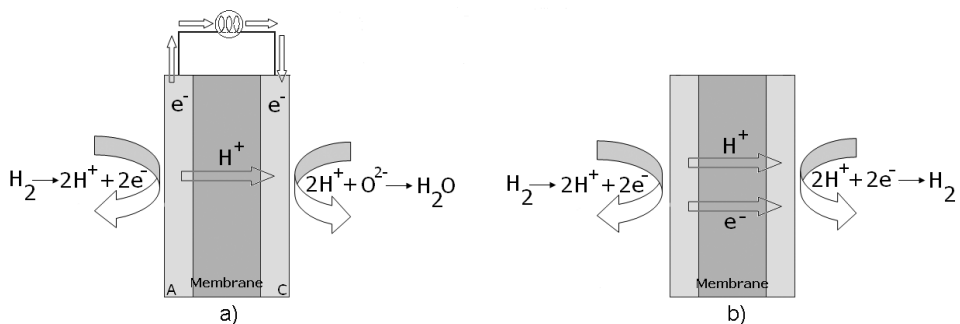


Abb. 1 Funktionsprinzip a) einer protonenleitenden Brennstoffzelle (PC-SOFC), b) einer wasserstoffleitenden Gastrennmembran [MEUL11].

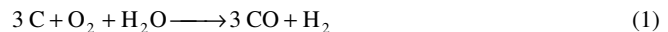
Für den Einsatz zur Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen benötigt man dagegen Materialien, die eine Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit besitzen (Abb. 1b). Auch hier diffundieren die Protonen aufgrund eines anliegenden Wasserstoffpartialdruckgradienten durch die Membran. Anders als beim Elektrolyten wandern die Elektronen, die für den Ladungsausgleich notwendig sind, ebenfalls durch die Membran. Ein äußerer Stromkreis wird somit nicht benötigt. Auf der anderen Membranseite rekombinieren Protonen und Elektronen dann wieder zu gasförmigem Wasserstoff. Es ist wichtig, dass sowohl die Protonen- als auch die Elektronenleitfähigkeit des Materials hoch ist, um einen guten Wasserstofffluss durch das Material zu gewährleisten. Neben den beschriebenen elektronischen Eigenschaften müssen die eingesetzten Materialien außerdem unter den vorherrschenden Einsatzbedingungen eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität besitzen.

Eine mögliche Anwendung für eine solche wasserstoffleitende Gastrennmembran ist der Einsatz in einem nach dem Pre-Combustion-Konzept arbeitenden fossilen Kraftwerk.

Bei der Verwendung fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung kommt es zur Freisetzung von CO₂. Problematisch dabei ist, dass das freigesetzte CO₂ als Treibhausgas wirkt und neben Wasserdampf, Methan (CH₄) und Stickoxiden signifikant zur globalen Erderwärmung beiträgt [HOUG90, HOUG92, BASU04]. Aus diesem Grund gibt es Bestrebungen, die CO₂-Emissionen zu reduzieren und so die Erderwärmung auf ein möglichst geringes Ausmaß zu begrenzen. Zu den angestrebten Maßnahmen gehören vor allem die Erhöhung des Wirkungsgrads sowohl neuer als auch existierender Kraftwerke sowie die Umstellung der Energieversorgung auf erneuerbare Energien. Außerdem soll versucht werden, das entstehende CO₂ an großen Punktquellen wie fossil befeuerten Kraftwerken mit möglichst großer Reinheit abzutrennen und unterirdisch zu speichern. Dieser Prozess wird als „Carbon Capture and Storage“ (CCS) bezeichnet [DONN06, IEA07]. Generell ist die CO₂-Abtrennung mit Wirkungsgradverlusten verbunden. Daher ist es das Ziel, Verfahren zu entwickeln, bei denen diese Wirkungsgradverluste möglichst gering sind. In diesem Zusammenhang sind die Membranverfahren eine vielversprechende Option [BMW09]. Mit dem Kraftwerkskonzept Pre-Combustion lassen sich die Erzeugung von Wasserstoff und die Abtrennung und Speicherung des entstehenden CO₂ miteinander koppeln.

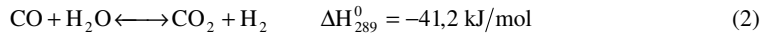
Kraftwerksprozess Pre-Combustion

Beim Pre-Combustion-Prozess (Abb. 2) wird der Brennstoff zunächst bei hohem Druck (65 bar) und hoher Temperatur (1300 °C) mit Sauerstoff und Wasser partiell oxidiert [FIGU08], so dass nach Gleichung 1 ein Synthesegas aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff entsteht. Diese Brennstoffvergasung wird auch als IGCC (= Integrated Gasification Combined Cycle) bezeichnet.



Der Sauerstoff für diese Reaktion wird über eine Luftzerlegungseinheit (ASU) bereitgestellt, in der Sauerstoff von Stickstoff getrennt wird.

Anschließend wird das Synthesegas mit weiterem Wasser über die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion nach Gleichung 2 bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C zu CO₂ und weiterem Wasserstoff umgesetzt. Der CO₂-Gehalt beträgt dann zwischen 15 % und 40 % [FERO05, FIGU08].



Schließlich wird der Wasserstoff vom CO₂ abgetrennt. Das CO₂ kann komprimiert und gespeichert werden, während der Wasserstoff zur Energiegewinnung über eine Wasserstoffturbine oder eine Brennstoffzelle eingesetzt werden kann. So entsteht bei der eigentlichen Verbrennung des Wasserstoffs als Brennstoff im Idealfall nur noch Wasserdampf als Abgas.

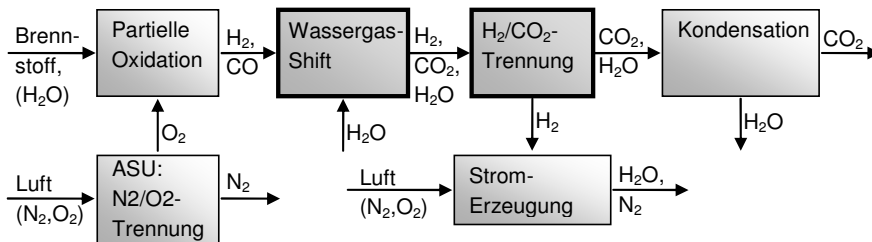


Abb. 2 Prinzipische Skizze des Kraftwerksprozesses Pre-Combustion.

Die H₂/CO₂-Trennung kann entweder über eine Chemi- oder Physisorption oder über Membranen erfolgen [POUL09]. Als Membran können Polymere Membranen sowie mikroporöse oder dichte Protonen-Elektronen-mischleitende Keramiken eingesetzt werden.

Für eine CO₂-Abtrennung über Chemisorption wird ein Wirkungsgradverlust von 10 %-Punkten – 11 %-Punkten angegeben [PRIN09, PETR12]. Nach Scherer et al. reduziert sich der Wirkungsgradverlust durch den Einsatz einer Gastrennmembran auf 9 %-Punkte – 9,5 %-Punkte [SCHE09, FRAN11]. Durch eine Optimierung der Wasserstoffturbine und eine bessere Wärmeintegration der Wassergas-Shift-Reaktion ergibt sich weiteres Potential für Wirkungsgradverbesserungen [BMW107].

Der Einsatz eines Wassergas-Shift-Reaktors auf Basis keramischer Membranen kann den Wirkungsgradverlust, der durch die Gastrennung entsteht, auf bis zu 4,5 %-Punkte – 6,5 %-Punkte reduzieren [SCH112, SCHE11].

Normalerweise findet die Wassergas-Shift-Reaktion bei relativ niedrigen Temperaturen von 300 °C – 400 °C und einem deutlichen Wasserüberschuss statt, um das Reaktionsgleichgewicht der exothermen Reaktion in Gleichung 2 in Richtung Produkte zu verschieben und einen genügend hohen Umsatz zu erreichen. Deswegen muss das Synthesegas nach der partiellen Oxidation, die bei etwa 1300 °C stattfindet, abgekühlt und bei der anschließenden Verbrennung des Wasserstoffs wieder aufgeheizt werden (Abb. 3a). Dies sowie die Bereitstellung des notwendigen Wasserdampfes sind mit einem deutlichen Energiebedarf verbunden.

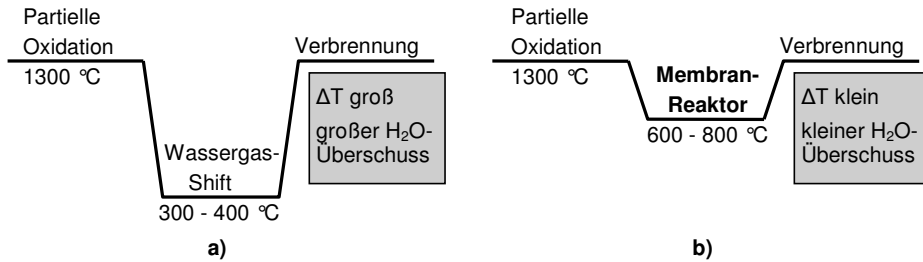


Abb. 3 Temperaturprofil des Pre-Combustion-Prozesses a) ohne, b) mit integriertem Wassergas-Shift-Reaktor auf Basis einer keramischen wasserstoffleitenden Membran.

Durch den in-situ-Einsatz einer wasserstoffleitenden Membran während der Wassergas-Shift-Reaktion wird die Wasserstoffkonzentration im Reaktionsraum verringert. Damit wird das Reaktionsgleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion in Richtung Produktseite verschoben. Man kann die Wassergas-Shift-Reaktion nun bei höheren Temperaturen von etwa 600 °C bis 800 °C ablaufen lassen und gleichzeitig den Wasserüberschuss im Reaktionsraum deutlich verringern, ohne den Umsatz zu reduzieren. Somit sind die Temperaturunterschiede zwischen partieller Oxidation, Wassergas-Shift-Reaktion und anschließender Verbrennung und der dafür benötigte Energiemehraufwand deutlich geringer. Vor allem aber wird auch der Energieaufwand zur Erzeugung des benötigten Wasserdampfes deutlich reduziert (Abb. 3b).

Heutzutage existieren bereits einige IGCC-Kraftwerke, die den Pre-Combustion-Prozess nutzen, allerdings ohne eine H_2/CO_2 -Trennung vorzunehmen. ELCOGAS, S.A., betreibt in Puertollano, Spanien nach eigener Aussage [ELCO13a] das weltweit größte mit festen Brennstoffen befeuerte IGCC-Kraftwerk (335 MW_{el}) nach dem neuesten Stand der Technik. Daran angeschlossen ist eine 14 MW_{th} Pilotanlage zur CO_2 -Abtrennung, in die ein Teilstrom des Synthesegases von 3600 m³/h (entspricht 2 % des Gesamtgasstroms) eingeleitet wird. Zur H_2/CO_2 -Trennung werden eine CO_2 -Absorption mit Aminen und eine anschließende H_2 -Reinigung durchgeführt [ELCO13b]. Dadurch können bis zu 90 % des CO_2 abgetrennt werden [ELCO13c].

2.2. Transport-Mechanismen in kristallinen Festkörpern

Defekte im Kristallgitter

Ein kristalliner Festkörper liegt in der Regel nicht in einer idealen, fehlerfreien Kristallstruktur vor. Selbst im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden sich immer Defekte im Kristallgitter. Diese Defektstellen werden je nach ihrer Ausdehnung in verschiedene Defektklassen eingeteilt. Dabei werden nulldimensionale Gitterfehler als Punktdefekte bezeichnet. Zu ihnen gehören Leerstellen, Zwischengitteratome, Substitutionsatome und elektronische Defekte. Liniendefekte sind eindimensionale Gitterfehler. Sie werden als Versetzungen bezeichnet, die man wiederum in Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen unterteilt. Unter zweidimensionalen Gitterfehlern, den Flächenfehlern, versteht man Oberflächen, Grenzflächen, Korngrenzen und Stapelfehler. Schließlich gibt es noch die dreidimensionalen Gitterfehler oder Volumenfehler. Dies sind Poren und Einschlüsse wie Fremdphasen im Kristall.

Kröger-Vink-Notation

Die Kröger-Vink-Notation [KRÖG56] ist ein Hilfsmittel in der Defektchemie. Sie dient zur Darstellung von einzelnen chemischen Einheiten in einem Kristallgitter. Mit ihr können sowohl normal besetzte Gitterplätze als auch Punktdefekte beschrieben werden [GELL97].

Die Darstellung einer Einheit auf einem Gitterplatz sieht folgendermaßen aus: A_p^L . Dabei beschreibt das Hauptsymbol A die dargestellte chemische Einheit. Diese wird entweder durch das chemische Symbol oder, wenn eine Leerstelle (= vacancy) vorliegt, mit einem v dargestellt.

Tabelle 1 Beispiele für die Darstellung von Punktdefekten mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation.

$O_i^{2-} = O_i''$	Sauerstoffion auf Zwischengitterplatz reale Ladung des Sauerstoffsions: -2 reale Ladung des Zwischengitterplatzes in idealer Struktur: 0 effektive Ladung: (-2) - 0 = -2
$v_O^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffleerstelle effektive Ladung: 0 - (-2) = +2
$Ca_{La}^{'}$	Ca^{2+} substituiert La^{3+} effektive Ladung: 2 - 3 = -1
O_O^x	Sauerstoffion auf Sauerstoffplatz
OH_O^{\bullet}	Hydroxidion sitzt auf Sauerstoffplatz
v_i^x	Leerer Zwischengitterplatz
$e^{'}$	Defektelektron im Leitungsband
h^{\bullet}	Elektronenloch im Valenzband

Das tiefgestellte Symbol P gibt den Platz an, auf dem sich die Einheit befindet. Bezeichnet wird er entweder durch das chemische Symbol des Elements, das normalerweise auf diesem Gitterplatz sitzt oder durch ein i, wenn die Einheit auf einem Zwischengitterplatz (= interstitial) sitzt.

Das hochgestellte Symbol L gibt die Ladung der Einheit an. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder kann mit Hilfe von +, - und 0 die reale Ladung angegeben werden, oder es wird mit Hilfe von • und / die effektive positive oder negative Ladung angezeigt. x bedeutet, dass keine effektive Ladung vorliegt.

Die effektive Ladung erhält man, indem man die Ladung, die ein Gitterplatz in einer idealen Struktur hätte, von der Ladung, die ein Objekt besitzt, das auf diesem Platz sitzt, subtrahiert. Die effektive Ladung wird in der Defektchemie bevorzugt eingesetzt. Einige Beispiele zur Kröger-Vink-Notation sind in Tabelle 1 dargestellt.

Punktdefekte

Punktdefekte sind nulldimensionale Gitterfehler, da sie keine Ausdehnung im Kristallgitter besitzen, sondern immer nur ein einzelner Gitterplatz gestört ist. Sie werden auch Fehlstellen genannt.

Eine Leerstelle ist ein freier Gitterplatz, der im regulären Gitter mit einem Atom besetzt ist. Bei einem Zwischengitteratom handelt es sich um ein Atom, das auf einem Platz sitzt, der im regulären Gitter unbesetzt ist. Ein Substitutionsatom ersetzt ein reguläres Atom auf seinem Gitterplatz (Abb. 4). Als elektronische Defekte können außerdem noch Defektelektronen im Leitungsband sowie Elektronenlöcher im Valenzband vorliegen.

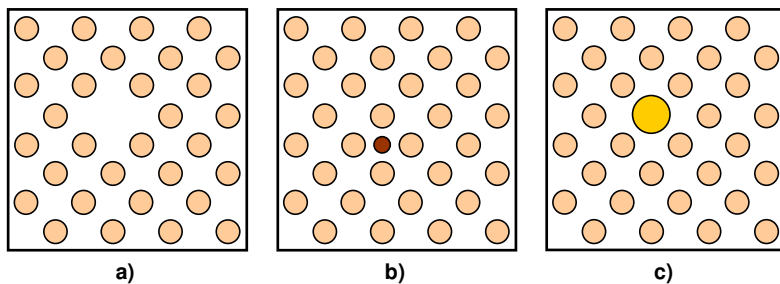


Abb. 4 Punktdefekte in einem Kristallgitter: a) Leerstelle, b) Zwischengitteratom, c) Substitutionsatom. (Lokale Verzerrungen der Struktur sind in den Abbildungen zur Vereinfachung nicht gezeigt.) [BROS84]

Keramische Materialien bestehen in den meisten Fällen aus Kristallen, deren Atome über Bindungen mit überwiegend ionischem Charakter verbunden sind. Ein solcher Ionenkristall besteht nicht aus neutralen Atomen, sondern aus Anionen und Kationen, deren Ladungen sich gegenseitig ausgleichen. Daher können Punktdefekte in einem Ionenkristall nicht einzeln vorliegen. Stattdessen bilden sich zur Wahrung der Elektroneutralität gekoppelte Punktdefekte. Diese werden nach der Art des Defektpaares unterschieden.

Ein Schottky-Defekt beschreibt eine Anionen-Leerstelle und eine Kationen-Leerstelle, die nebeneinander im Gitter vorliegen. Ein Anti-Schottky-Defekt dagegen steht für ein Anion und ein

Kation, die jeweils auf Zwischengitterplätzen sitzen. Bei einem Frenkel-Defekt gibt es eine Kationen-Leerstelle und daneben ein Kation auf einem Zwischengitterplatz. Im Gegensatz dazu liegt bei einem Anti-Frenkel-Defekt eine Anionen-Leerstelle zusammen mit einem Anion auf einem Zwischengitterplatz vor [SALM07] (Abb. 5). Außerdem können die Defekte auch Defektpaare mit elektronischen Defekten bilden.

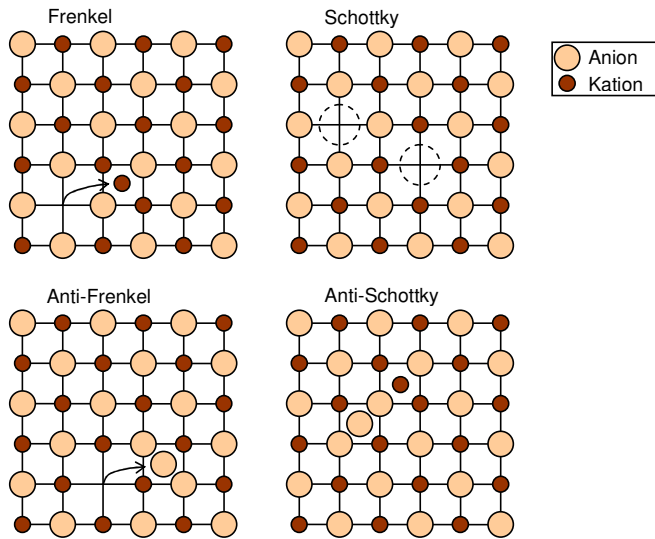


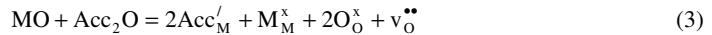
Abb. 5 Gekoppelte Punktdefekte im Ionenkristall. (Lokale Verzerrungen der Struktur sind in den Abbildungen zur Vereinfachung nicht gezeigt.) [BROS84]

Auch Fremdionen, die entweder als Verunreinigung oder durch eine gezielte Zugabe (Dotierung bei kleinen Konzentrationen, Substitution bei großen Konzentrationen) im Kristallgitter vorliegen, sind Punktdefekte. Häufig nehmen sie als Substitutionsionen die Plätze der regulären Gitterionen ein. „Dabei erfolgt der Ersatz umso leichter, je mehr sich die Ionen in ihrer Größe gleichen. Bei Größenunterschieden von mehr als 15 % wird der Ersatz immer begrenzter möglich. Außerdem begünstigen gleiche Wertigkeiten der auszutauschenden Ionen den Ersatz, sind aber keine Vorbedingung [SALM07].“

Wenn ein substituierendes Fremdion eine höhere oder niedrigere Wertigkeit als das reguläre Gitterion besitzt, entsteht ein Ladungsdefekt, der aus Gründen der Elektroneutralität durch andere Defekte kompensiert werden muss. Damit kann durch eine gezielte Auswahl und Zugabe von Fremdionen die extrinsische Defektkonzentration im Kristallgitter wie gewünscht eingestellt werden. Diese ist in den meisten Fällen deutlich höher als die thermodynamisch induzierte Konzentration der arteigenen (intrinsischen) Defekte. (Allerdings besitzt ein undotierter Kristall bei genügend hoher Temperatur eine größere Defektkonzentration als ein dotierter Kristall bei niedriger Temperatur.)

In den meisten Fällen wird die Defektkonzentration in Oxiden durch eine Akzeptordotierung eingestellt. Dabei werden dem Oxid (MO) niedrigerwertige Metallkationen (Acc) zugegeben, die sich auf die Plätze der höherwertigen Kationen setzen und damit negative Ladungsdefekte erzeugen. Diese

werden dann durch positive Ladungsdefekte wie Sauerstoffleerstellen $v_O^{\bullet\bullet}$, Elektronenlöcher h^{\bullet} oder Hydroxidionen auf Sauerstoffplätzen OH_O^{\bullet} kompensiert [HAUG09].



Welche Art von Ladungsdefekt zur Kompensation verwendet wird, hängt von den jeweiligen Umgebungsbedingungen (Sauerstoffpartialdruck, Wasserstoffpartialdruck, Feuchtigkeit) ab. Wichtig dabei ist, dass immer die Elektroneutralität gewahrt bleiben muss [HAUG09]:

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^{\bullet}] + [h^{\bullet}] = [Acc'_M] + [e'] \quad (4)$$

Hydroxiddefekte

Ein Proton (positiv geladenes Wasserstoffion H^+) besitzt keine eigene Elektronenhülle. Aus diesem Grund interagiert es stark mit den Elektronenhüllen seiner Umgebung. In nichtmetallischen Verbindungen, wie z.B. Oxiden interagiert das Proton dabei mit einem oder zwei nächsten Nachbarn. Bei der Verbindung mit einem einzelnen Sauerstoffatom (Abb. 6a) ergibt sich dabei eine O-H-Bindung mit einer Länge von weniger als 100 pm, wobei der Radius des Sauerstoffions etwa 140 pm beträgt. Damit findet das Proton seine Gleichgewichtsposition tief eingebettet in der Valenzelektronenwolke des Sauerstoffs [KREU96].

Liegen zwei Sauerstoffatome als nächste Nachbarn vor, ist deren Abstand voneinander entscheidend. Bei einem mittleren Abstand zweier Sauerstoffatome im Bereich von ca. 250 pm – 280 pm kommt es zu einer asymmetrischen Wasserstoffbindung $O-H\cdots O$, die aus einer kurzen starken sowie einer langen schwachen Bindung besteht (Abb. 6b). Liegen die beiden Sauerstoffatome dagegen sehr dicht zusammen (Abstand ca. 240 pm), ist sogar eine symmetrische Wasserstoffbindung möglich (Abb. 6c). Das Proton ist dann an zwei äquivalenten Bindungen beteiligt [SCHU76, KREU96].

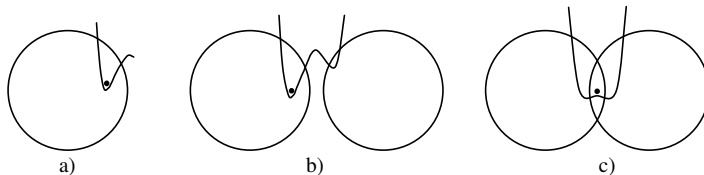


Abb. 6 Schematische Darstellung der Wasserstoffbindung in nichtmetallischer Umgebung. Das Proton ist an ein oder zwei Sauerstoffe gebunden. (Die gegebenen Oberflächenpotentiale entsprechen der elektronischen Struktur der Lage des Protons.) [KREU96]

Der in einem oxidischen Material gelöste Wasserstoff liegt also als Protonen vor, die zu positiven Ladungsdefekten führen. Diese Defekte können in der Kröger-Vink-Notation auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt werden. Eine Möglichkeit ist es, sie als Protonen auf Zwischengitterplätzen H_i^{\bullet} zu bezeichnen, die sich in der Nähe eines regulären Sauerstoffions auf seinem Gitterplatz befinden. Da die Protonen aber nicht frei vorliegen, sondern sich in der Elektronenwolke des Sauerstoffions aufhalten, ist die zweite Art der Darstellung die üblichere. Hierbei werden sie als substituierende Hydroxid-Gruppe auf einem Sauerstoffgitterplatz OH_O^{\bullet} dargestellt [NORB04].

Man sollte beachten, dass mit diesen beiden Darstellungsweisen im Endeffekt derselbe Sachverhalt gemeint ist. In dieser Arbeit wird die zweite Darstellungsweise, also die des Hydroxiddefekts auf einem Sauerstoffgitterplatz verwendet.

Gebildet werden die Hydroxiddefekte $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ auf zwei Arten. Entweder durch den Einbau von Wasserstoff oder durch den Einbau von Wasser in das Kristallgitter eines Oxids (Abb. 7).

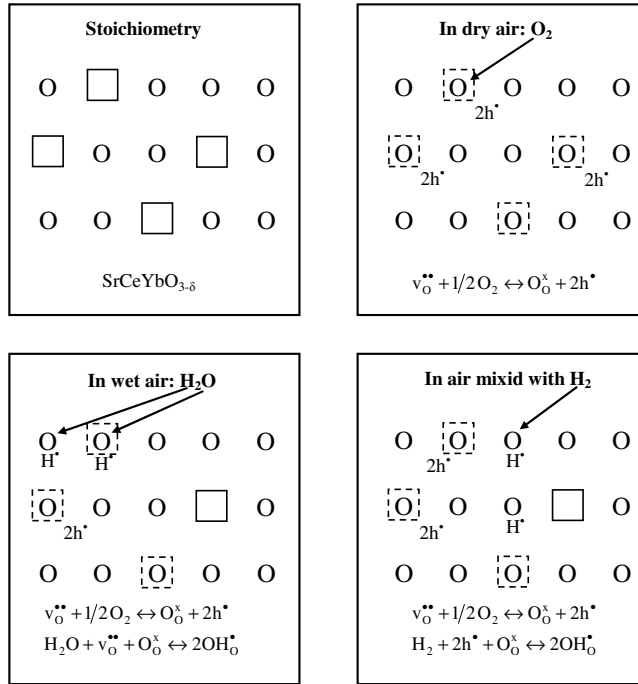


Abb. 7 Bildung von Hydroxiddefekten in mischleitenden Oxiden [LIU06].

Die einfachste Art ist der Einbau von Wasserstoff (Gleichung 5). Hierbei spaltet sich das Wasserstoffmolekül in zwei Protonen und zwei Elektronen auf. Die Protonen bilden mit zwei Sauerstoffionen auf Sauerstoffgitterplätzen zwei Hydroxiddefekte, und die Elektronen bilden Defektelektren [KREU03, NORB06, FONT08].

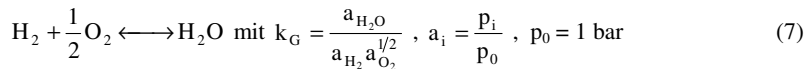


Außerdem bilden sich Hydroxiddefekte durch die Aufnahme von Wasser aus der Gasphase (Gleichung 6). Diese Art des Einbaus funktioniert vor allem bei akzeptordotierten Oxiden mit einer entsprechend hohen Konzentration an Sauerstoffleerstellen. Das Wassermolekül dissoziiert dabei in ein Proton, das eine kovalente Bindung mit einem Sauerstoffion auf einem Sauerstoffgitterplatz eingeht, und in ein Hydroxidion, das eine Sauerstoffleerstelle füllt [KREU03, NORB06, FONT08].



Da Protonen in Oxiden kein Teil der Struktur sind, sondern als Hydroxiddefekte im Wirtsgitter vorliegen, ist ihre Konzentration nicht fest. Sie kann in Abhängigkeit vom Wirtsgitter und von der umgebenden Atmosphäre über mehrere Größenordnungen variieren [KREU96].

Beim Einfluss des Wirtsgitters spielt vor allem die Dotierungskonzentration mit Akzeptorionen eine Rolle, während bei der Abhängigkeit von der Atmosphäre die Partialdrücke von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser, die nach Gleichung 7 voneinander abhängen, sowie die Temperatur maßgebend sind [NORB06].



Bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Partialdruckverhältnis von p_{O_2} zu p_{H_2} bzw. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ liegt ein definiertes Konzentrationsverhältnis von Sauerstoffleerstellen zu Hydroxiddefekten vor. Die durch eine Akzeptordotierung in einem Oxid hervorgerufenen negativen Ladungsdefekte werden in einer trockenen Atmosphäre – das heißt bei einem niedrigen Wasserpartialdruck – durch Sauerstoffleerstellen kompensiert. In feuchter Atmosphäre dagegen – das heißt bei einem hohen Wasserpartialdruck – werden sie durch Hydroxiddefekte kompensiert, da nach Gleichung 6 das Wasser in die Gitterstruktur des Oxids eingebaut wird [NORB04].

Diese Reaktion ist allerdings exotherm. Das bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Konzentration an Sauerstoffleerstellen ansteigt, während die Konzentration an Hydroxidionen abnimmt. Dabei verlieren locker gepackte Oxide ihre Hydroxiddefekte bei niedrigeren Temperaturen als dicht gepackte Strukturen [KREU96].

Außerdem sind die Hydroxiddefekte in basischen Oxiden stabiler als in sauren Oxiden. Die höchste Protonenaufnahme, also die höchste Hydratation, wird damit für dicht gepackte basische Oxide mit einem hohen Ionencharakter vorhergesagt [KREU96].

Unter reduzierenden Bedingungen wird Sauerstoff aus dem Wirtsgitter ausgebaut und nach Gleichung 8 an die Gasphase abgegeben. Dadurch bilden sich Sauerstoffleerstellen und Defektelektroden als dominierende Defekte. Da es sich hierbei um eine endotherme Reaktion handelt, steigt die Defektkonzentration mit steigender Temperatur an [FONT08].



Unter oxidierenden Bedingungen dagegen nehmen manche Oxide Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen auf, die dann durch Elektronenlöcher kompensiert werden (Gleichung 9). In diesem Fall handelt es sich um eine exotherme Reaktion, so dass die Defektkonzentration mit steigender Temperatur abnimmt [FONT08].



Die Konzentrationen der verschiedenen im Oxid vorkommenden Defektarten liegen sehr weit auseinander. Der Hauptteil der Defekte wird immer von einem Paar aus zwei Defektarten gebildet, das je nach Umgebungsbedingungen unterschiedlich sein kann. Die Konzentration der einzelnen Defekte

in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen lässt sich in sogenannten Defektdiagrammen oder Brouwer-Diagrammen ablesen (Beispiel s. Abb. 8).

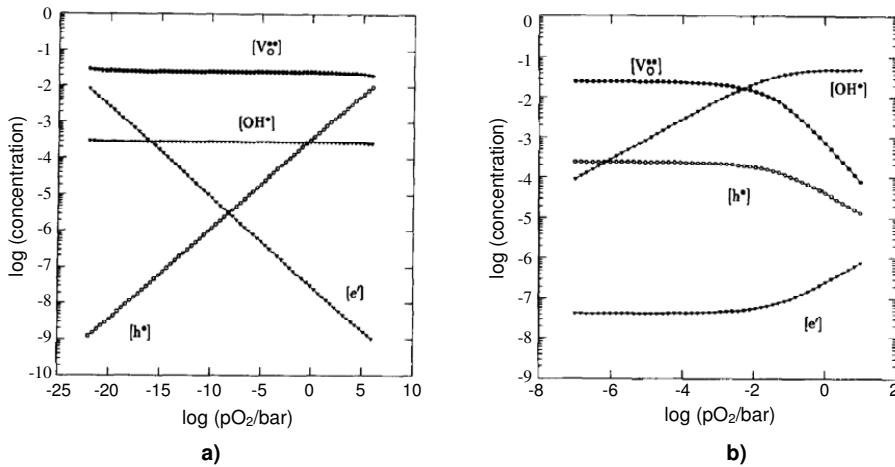


Abb. 8: Computersimulierte Defektdiagramme für SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-δ} [SCHO96] mit Abhängigkeit von der Defektkonzentration a) vom Sauerstoffpartialdruck bei 700 °C und p_{H₂O} = 10⁻⁶ bar, b) vom Wasserpartialdruck bei 700 °C und p_{O₂} = 0,2 bar.

Ein Beispiel soll anhand eines mit einem Metallion M dotierten Perowskits AB_{1-y}M_yO_ξ mit den Kationen A²⁺, B⁴⁺, M³⁺ gegeben werden. In dem Material sind fünf verschiedene Punktdefekte vorhanden und zwar die Dotierung M_B['], Hydroxiddefekte OH_O[•], Sauerstoffleerstellen v_O^{••}, Elektronenlöcher h[•] und Defektelektronen e['].

Abb. 9 zeigt einen 3D-Graphen der Hydroxiddefektkonzentration als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks p_{O₂} sowie des Wasserpartialdrucks p_{H₂O} für eine Dotierungskonzentration von [M_B[']] = 0,1. Man erkennt unterschiedliche Zustände. Bei hohem und mittlerem Sauerstoffpartialdruck steigt die Konzentration der Hydroxiddefekte mit steigendem Wasserpartialdruck an und erreicht schließlich bei 0,1 ein Plateau. Dies entspricht der Dotierungskonzentration [M_B[']] und der dazugehörigen Ladungskompensationsbeziehung [M_B[']] ≈ [OH_O[•]]. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken dagegen ergibt sich kein Plateau. Stattdessen steigt die Hydroxiddefektkonzentration bei hohem Wasserpartialdruck stark an, ebenso wie die Konzentration der Defektelektronen, die allerdings hier nicht graphisch dargestellt ist. Dies entspricht dem Zustand der Protonen-Elektronen-Kompensation, die mit der Beziehung [OH_O[•]] ≈ [e[']] beschrieben wird [BONA01].

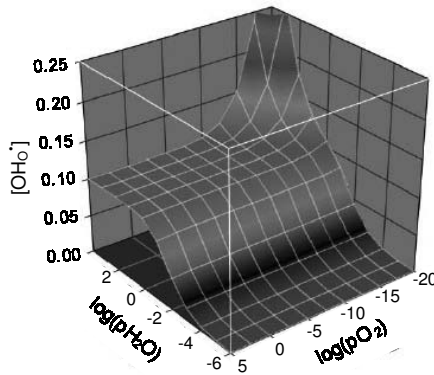


Abb. 9 Simulierte Hydroxiddefektkonzentration für einen trivalent metalldotierten $A''B^V O_3$ -Perowskit mit Dotierungskonzentration von $[M_B'] = 0,1$ [BONA01].

Protonentransport durch das Kristallgitter

Für den Protonentransport durch das Kristallgitter in oxidischen Festkörpern werden in der Literatur zwei unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Der erste Mechanismus ist der sogenannte Vehicle-Mechanismus, bei dem das Proton zusammen mit dem größeren Sauerstoffion als Hydroxidteilchen wandert. Der zweite Mechanismus ist der freie Protonentransport zwischen stationären Sauerstoffionen. Dieser Mechanismus wird in den meisten Quellen als Grotthuss-Mechanismus bezeichnet, nach C.J.T. de Grotthuss, der diesen Mechanismus vor gut 200 Jahren als erster beschrieben hat [GROT06] und zwar im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit von Wasser.

Kreuer [KREU96] erklärt, dass beide Mechanismen den Protonentransport so beschreiben, dass das Proton auf seinem gesamten Diffusionsweg durch Elektronenhüllenanteile abgeschirmt bleibt. Damit ist nicht einmal die kurzzeitige Existenz eines freien Protons notwendig.

Nach Kreuer [KREU96] ist der Vehicle-Mechanismus der einfachste Weg für die Protonen, durch das Kristallgitter zu wandern. Das Proton sitzt dabei als Passagier auf einer größeren Spezies, im Fall von Oxiden auf einem Sauerstoffion, und diffundiert mit ihm zusammen als OH-Gruppe durch das Material (Abb. 10). Unprotonierte Spezies, in diesem Fall also Sauerstoffionen wandern in die Gegenrichtung, so dass man einen Nettotransport der Protonen erhält. Geschwindigkeitsbestimmend ist hierbei die molekulare Diffusion des Vehicles [KREU96].

Norby [NORB99] gibt an, dass dieser Mechanismus in Feststoffen jedoch meist auf Materialien mit offener Struktur beschränkt ist, die großen Ionen den Durchgang ermöglichen.

Laut Liu et al. [LIU06] kann der Vehicle-Prozess in Oxiden nur zu einem dominierenden Transportprozess über lange Strecken werden, wenn er über Zwischengitterplätze abläuft. Erfolgt die Diffusion über Sauerstofflückenstellen, bewirkt er in einem Protonenleiter nur einen Sauerstofftransport von untergeordneter Größe, aber keine dominierende Leitfähigkeit.

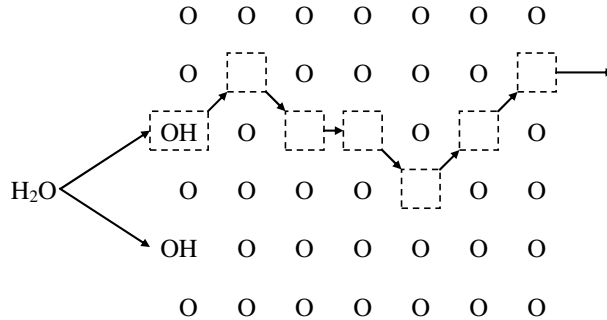
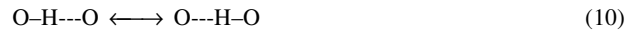


Abb. 10 Protonenwanderung durch ein oxidisches Material nach dem Vehicle-Mechanismus.

Den Grotthuss-Mechanismus, der auch als freier Protonentransport bezeichnet wird, erklären Kreuer und Norby et al. [KREU96, NORB06] folgendermaßen. Beim Grotthuss-Mechanismus rotiert das Proton die meiste Zeit um das Sauerstoffion, mit dem es den Hydroxiddefekt bildet (Abb. 11). Dabei formt es temporäre Wasserstoffbrückenbindungen mit den benachbarten Sauerstoffionen. Nur selten springt das Proton über die Wasserstoffbrückenbindung zu einem der benachbarten Sauerstoffionen (Gleichung 10 und Abb. 12).



Die Vibrationen (= Phononen) des Sauerstoffionengitters sind dabei entscheidend, um den Sprung zu ermöglichen. Während der Vibration bewegen sich zwei benachbarte Sauerstoffionen kurzzeitig aufeinander zu. Dadurch reduziert sich kurzfristig die Aktivierungsenergie für den Protonentransfer und erlaubt dem Proton, über die Energiebarriere zu springen.

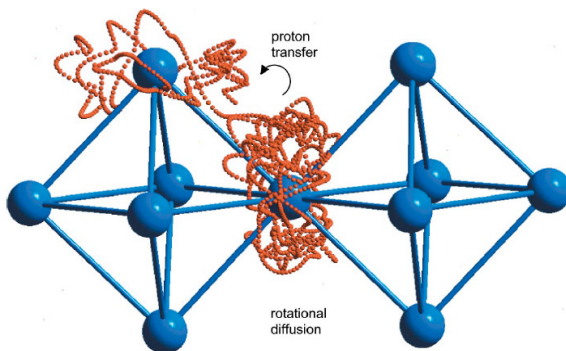


Abb. 11 Die Spur eines Protons in einem Perowskit zeigt die zwei prinzipiellen Eigenschaften des Protonentransports: Rotation um das Sauerstoffion und Protonentransfer zum nächsten Sauerstoffion [KREU03].

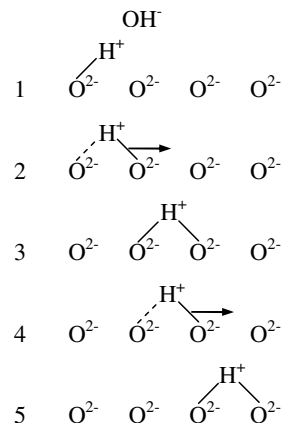
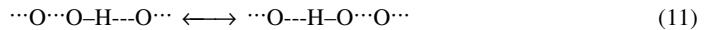


Abb. 12 Protonenwanderung durch Sprünge im Oxid nach dem Grotthuss-Mechanismus [LIU06].

Aus diesem Grund besitzen weite Kristallgitter mit einem stark schwingenden Sauerstoffgitter eine hohe Protonenmobilität, während sehr dichtgepackte, steife Kristallgitter trotz des kürzeren nominellen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstandes die niedrigste Protonenmobilität aufweisen [NORB06]. Für einen Protonentransport über längere Strecken ist als zweiter Schritt noch die Reorganisation der Umgebung notwendig, das heißt, die Rotation oder die Neuorientierung der Hydroxidgruppe [HEMP96].



Die relevanten Geschwindigkeiten für den Grotthuss-Mechanismus sind somit zum einen der Protonentransfer und zum anderen die Reorganisation (Rotation oder Neuorientierung) der Umgebung [KREU96].

Verschiedene Autorengruppen gehen davon aus, dass der Protonentransfer zwischen den Sauerstoffionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, während die Rotation des Protons um das Sauerstoffion bzw. die Reorganisation der Umgebung schnell erfolgt und eine kleinere Aktivierungsbarriere besitzt. Zumindest gilt dies für Materialien mit relativ langen, schwachen Wasserstoffbrückenbindungen. Kurze, starke Wasserstoffbrückenbindungen dagegen begünstigen eher den schnellen Protonentransfer und verlangsamen die Neuorientierungsprozesse [KREU96, KREU03, LIU06, HAUG09]. Gute Protonenleiter weisen normalerweise mittlere bis schwache Wasserstoffbrückenbindungen auf [KREU96, KREU03].

Für eine gute Protonenleitfähigkeit müssen die Materialien sowohl einen schnelle Protonentransport mit schneller Reorganisation als auch eine hohe Hydroxidionenkonzentration aufweisen. Diese hängt von der Temperatur sowie von der Packungsdichte der Oxide ab (s. vorne). Das bedeutet, man benötigt als Materialien dicht gepackte Oxide mit mittleren bis schwachen Wasserstoffbrückenbindungen.

In den späten 1960ern erkannten Fischer, Hofacker und Rathner, dass die Protonen-Phononen-Kopplung bei der Protonenwanderung durch das Gitter hilft. Das heißt, dass die Dynamik (die Vibrationen) der Protonenumgebung am Protonentransfer beteiligt ist [22a–d in KREU96]. In den 1980ern gab es dann die Tendenz, den Wasserstoffionentransport hauptsächlich über den Transport von Hydroxidionen, also über den Vehicle-Mechanismus zu beschreiben. Aber Iwahara et al. [IWAH82] zeigten, dass der Wasserstofftransport in allen Fällen als freie Protonenwanderung über den Grotthuss-Mechanismus erfolgt, was von Norby et al. [NORB86] bestätigt wurde. Auch ein klarer Isotopeneffekt der Wasserstoffionenleitfähigkeit ist eher ein Indikator für den Protonen- als für den Hydroxidionen-Transport [NORB04]. Haugrud [HAUG09] führte ebenfalls experimentelle Belege für die Wanderung der Protonen über den Grotthuss-Mechanismus an.

Aber auch wenn der Grotthuss-Mechanismus dominiert, ermöglicht es die Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Oxid einigen Protonen, als Hydroxidionen zu wandern [NORB06]. Bei vielen Materialien wird allerdings der Grotthuss-Mechanismus mit steigender Temperatur zunehmend durch den Vehicle-Mechanismus abgelöst [KREU96].

Isotopeneffekt

Bei der Messung der Leitfähigkeit eines Materials in Atmosphären, die verschiedene Wasserstoffisotope enthalten, kann ein Isotopeneffekt auftreten. In diesem Fall ist die Leitfähigkeit in Wasserstoff dann höher als die in Deuterium oder in Tritium.

Nach Norby et al. [NORB04] hängt die Häufigkeit der erfolgreichen Sprünge der Protonen, die während des zeitweilig kurzen OH---O-Abstandes stattfinden, von der Frequenz der O-H-Schwingung ab. Diese ist wiederum umgekehrt proportional zur reduzierten Masse des O-H-Oszillators und liefert damit den klassischen Isotopeneffekt im Präexponentialfaktor D_0 des Diffusionskoeffizienten:

$$D_{0,H} : D_{0,D} : D_{0,T} \approx \frac{1}{\sqrt{1}} : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

Damit ist der Isotopeneffekt ein guter Indikator für eine Protonenleitfähigkeit eines Oxids. Durch den Verlust der Hydroxiddefekte mit steigender Temperatur zeigt die Gesamtleitfähigkeit des Materials bei hoher Temperatur keinen Isotopeneffekt mehr.

2.3. Leitfähigkeit und Permeation mischleitender Oxide

2.3.1. Leitfähigkeit

Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} eines mischleitenden Materials setzt sich aus der Summe seiner ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten zusammen [LIU06],

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}} = \sum_k \sigma_k \quad (13)$$

wobei im Falle von mischleitenden Oxiden als ionische Ladungsträger Sauerstoffionen O^{2-} und Protonen H^+ vorkommen. Die elektronischen Ladungsträger sind Defektelektronen e' , deren Leitfähigkeit wegen ihrer negativen Ladung auch als n-leitend bezeichnet wird, und Elektronenlöcher h^\bullet , deren Leitfähigkeit analog dazu wegen ihrer positiven Ladung als p-leitend bezeichnet wird.

Die Überföhrungszahl t_i eines Ladungsträgers i ist definiert als Anteil der Leitfähigkeit dieses Ladungsträgers an der Gesamtleitfähigkeit [LIU06].

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{tot}}} = \frac{\sigma_i}{\sum_k \sigma_k} \quad (14)$$

Die Überföhrungszahlen werden benutzt, um die Eigenschaften des mischleitenden Materials in der Praxis zu beschreiben. Für einen Mischleiter ergibt sich dann [LIU06]

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}} = \sigma_{\text{tot}} (t_{\text{ion}} + t_{\text{el}}). \quad (15)$$

Dabei muss die Summe der Überföhrungszahlen immer 1 sein, um die Elektroneutralität zu wahren:

$$\sum_k t_k = 1. \quad (16)$$

Bei einem idealen Mischleiter ist die ionische Leitfähigkeit genauso groß wie die elektronische Leitfähigkeit und damit ist $t_{\text{ion}} = t_{\text{el}} = 0,5$. In den meisten realen Mischleitern ist t_{el} allerdings viel kleiner als t_{ion} [LIU06].

Da die elektronischen Defekte (e' , h^\bullet) eine deutlich größere Mobilität besitzen als die ionischen Punktdefekte, wird für eine gleich große Überföhrungszahl eine höhere Konzentration der ionischen Punktdefekte benötigt [FONT08].

Die ambipolare Leitfähigkeit eines mischleitenden Oxids ist das Produkt seiner ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten bezogen auf die Gesamtleitfähigkeit:

$$\frac{(\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}})(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet})}{\sigma_{\text{tot}}} = \frac{(\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}})(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet})}{\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet}}. \quad (17)$$

Bei einem reinen Protonen-Elektronenleiter vereinfacht sich die ambipolare Leitfähigkeit folgendermaßen [FONT07]:

$$\frac{\sigma_{H^+} \sigma_{e^-}}{\sigma_{tot}} = \sigma_{H^+} t_{e^-} = \sigma_{tot} t_{H^+} t_{e^-} . \quad (18)$$

Für einen Ladungsträger i mit einer aktivierten Diffusion, z.B. durch einen Gradienten im Wasserstoffpartialdruck der umgebenden Gasphase, ist die Leitfähigkeit σ_i mit dem Diffusionskoeffizienten D_i , der mechanischen Mobilität B_i und der Ladungsträgermobilität u_i über die Nernst-Einstein-Beziehung verknüpft [FONT08]:

$$\sigma_i = z_i F c_i u_i = (z_i F)^2 c_i B_i = \frac{(z_i F)^2 c_i D_i}{RT} . \quad (19)$$

Dabei berechnet sich der Diffusionskoeffizient D aus der Aktivierungsenergie E_A [FONT08].

$$D_i = D_0 \exp - \frac{E_A}{RT} \quad (20)$$

Die Gesamtleitfähigkeit eines Materials variiert mit der Änderung des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} , da dieser die Konzentrationen der einzelnen Ladungsträgerarten beeinflusst. Nach Bonanas [BONA01] zeigen viele protonenleitende Systeme den in Abb. 13 gezeigten Verlauf mit steigender Leitfähigkeit bei sehr hohen oder sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Die Kurven folgen dabei dem generellen Ausdruck für die Gesamtleitfähigkeit

$$\sigma_{tot} = \sigma_i + \sigma_p^0 (p_{O_2})^p + \sigma_q^0 (p_{O_2})^q \quad (21)$$

mit den Exponenten $p = 0,25$ und $q = -0,25$, wobei die erste Komponente als ionische Leitfähigkeit und die zweite und dritte Komponente als p- bzw. n-Leitfähigkeit interpretiert werden.

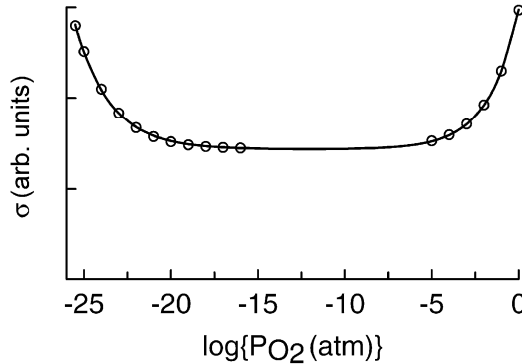


Abb. 13 Simulierte Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} [BONA01].

Der Diffusionskoeffizient und die Konzentration der Hydroxiddefekte sind die beiden wichtigsten Parameter für die Protonenleitfähigkeit σ_{H^+} in Oxiden [KREU96]. Wie in Kap. 2.2 erklärt, nimmt die Konzentration der Hydroxiddefekte mit steigender Temperatur ab, während die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ansteigt. Der Diffusionskoeffizient der Protonen dagegen steigt mit steigender Temperatur an. Durch die Überlagerung dieser beiden Effekte steigt die Protonenleitfähigkeit von

Oxiden mit steigender Temperatur zunächst an, erreicht dann ein Maximum und fällt anschließend wieder ab. Die Elektronenleitfähigkeit sowie die Sauerstoffionenleitfähigkeit dagegen nehmen mit steigender Temperatur immer weiter zu.

Viele Protonenleiter besitzen eine maximale Protonenleitfähigkeit von bis zu $10^{-3} \text{ S/cm} - 10^{-2} \text{ S/cm}$ [NORB99].

2.3.2. Elektrochemische Gaspermeationstheorie nach Wagner

Eine Triebkraft F_i , die, ausgedrückt als Potentialgradient P_i , über einem ionen- und/oder elektronenleitenden Material anliegt, erzeugt eine gerichtete Diffusion der Ladungsträger i in Richtung fallenden Potentials. Diese gerichtete Diffusion ist der Fluss j_i , auch Permeationsrate genannt, der proportional ist zur Konzentration c_i und zur mechanischen Mobilität B_i der Ladungsträger i [NORB06].

$$j_i = c_i B_i F_i = c_i B_i \frac{-dP_i}{dx} \quad (22)$$

Wenn das Potential das elektrochemische Potential η ist, ergibt sich Gleichung 23 mit dem chemischen Potential μ und dem elektrischen Potential ϕ [NORB06].

$$j_i = c_i B_i \frac{-d\eta_i}{dx} = -c_i B_i \left[\frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (23)$$

Für geladene Spezies kann die Leitfähigkeit aus Gleichung 19 eingesetzt werden [NORB06].

$$j_i = \frac{-\sigma_i}{(z_i F)^2} \left[\frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (24)$$

Potential-Gradienten

Aus dem Fluss eines Ladungsträgers i ergibt sich die partielle Stromdichte i_i [NORB06].

$$i_i = z_i F j_i = \frac{-\sigma_i}{z_i F} \left[\frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (25)$$

Die Gesamtstromdichte in der Probe berechnet sich aus der Summe der partiellen Stromdichten aller Spezies k und ist für eine Membran ohne externen Stromkreis notwendigerweise gleich null [NORB06].

$$i_{\text{tot}} = \sum_k z_k F j_k = -\sum_k \frac{\sigma_k}{z_k F} \left[\frac{d\mu_k}{dx} + z_k F \frac{d\phi}{dx} \right] = 0 \quad (26)$$

Durch Verwendung der Definitionen für die Gesamtleitfähigkeit (Gleichung 13) und die Überföhrungszahl (Gleichung 14) ergibt sich der folgende Ausdruck für den Gradienten des elektrischen Potentials über der Probe [NORB06]:

$$\frac{d\phi}{dx} = - \sum_k \frac{t_k}{z_k F} \frac{d\mu_k}{dx}. \quad (27)$$

Die chemischen Potentiale der geladenen Spezies sind nicht definiert. Darum werden stattdessen die chemischen Potentiale der dazugehörigen neutralen Spezies verwendet. Dazu wird jeweils das Gleichgewicht zwischen neutraler und geladener Spezies und Elektronen angenommen, wobei X die neutrale chemische Einheit ist und z sowohl positiv als auch negativ sein kann [NORB06].

$$X = X^z + ze^- \quad (28)$$

Das chemische Potential der neutralen Spezies lässt sich außerdem durch Aktivitäten und Partialdrücke ausdrücken [NORB06]. Für isotherme Bedingungen und ideale Gase gilt:

$$d\mu_X = RT \ln a_X = RT \ln \frac{p_X}{p_0}, \text{ mit } p_0 = 1 \text{ bar.} \quad (29)$$

Fluss eines Ladungsträgers

Durch Einsetzen des Ausdrucks für den Gradienten des elektrischen Potentials (Gleichung 27) in den Ausdruck für den Fluss (Gleichung 24) ergibt sich der folgende generelle Ausdruck, der verwendet werden kann, um den Fluss eines Ladungsträgers i in der Gesellschaft vieler anderer geladener Spezies k zu berechnen [NORB06]:

$$j_i = \frac{-\sigma_i}{(z_i F)^2} \left[\frac{d\mu_i}{dx} - z_i \sum_k \frac{t_k}{z_k} \frac{d\mu_k}{dx} \right]. \quad (30)$$

Durch Integration über die Membrandicke L ergibt sich der Ausdruck

$$\int_1^{\Pi} j_i dx = j_i L = - \int_1^{\Pi} \frac{\sigma_i}{(z_i F)^2} \left[d\mu_i - z_i \sum_k \frac{t_k}{z_k} d\mu_k \right] \quad (31)$$

oder

$$j_i = \frac{-1}{(z_i F)^2 L} \int_1^{\Pi} \sigma_i \left[d\mu_i - z_i \sum_k \frac{t_k}{z_k} d\mu_k \right]. \quad (32)$$

Durch Substitution der chemischen Potentiale aller Ionen k durch die der neutralen Spezies n nach Gleichung 28 ergibt sich [NORB06]

$$j_i = \frac{-1}{(z_i F)^2 L} \int_1^{\Pi} \sigma_i \left[d\mu_{n=i} - z_i \sum_n \frac{t_n}{z_n} d\mu_n \right]. \quad (33)$$

Fluss in einem Protonen-Sauerstoffionen-Elektronen-Mischleiter

In einem Oxid mit einer Mischleitfähigkeit aus Protonen, Sauerstoffionen und Elektronen (Spezies k) lässt sich nun der Protonenfluss (Spezies i) bestimmen. Dabei sind die neutralen Spezies n Sauerstoff und Wasserstoff [NORB06].

$$j_{H^+} = \frac{-1}{F^2 L} \int_1^{\Pi} \sigma_{H^+} \left[(t_{O^{2-}} + t_{e^-}) d\mu_H + \frac{1}{2} t_{O^{2-}} d\mu_O \right] \quad (34)$$

Durch Ersetzen des chemischen Potentials durch den Partialdruck der neutralen Spezies nach Gleichung 29 ergibt sich folgendes [NORB06]:

$$j_{H^+} = \frac{-RT}{4F^2 L} \int_1^{\Pi} \sigma_{H^+} \left[2(t_{O^{2-}} + t_{e^-}) d \ln p_{H_2} + t_{O^{2-}} d \ln p_{O_2} \right]. \quad (35)$$

Durch Einsetzen des Gleichgewichts zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser nach Gleichung 7 erhält man [NORB06]

$$j_{H^+} = \frac{-RT}{2F^2 L} \int_1^{\Pi} \sigma_{H^+} \left[t_{e^-} d \ln p_{H_2} + t_{O^{2-}} d \ln p_{H_2O} \right]. \quad (36)$$

Bei einer ambipolaren Diffusion von Protonen und Sauerstoffionen wandern die Ionen für den Ladungsausgleich in dieselbe Richtung. Damit ergibt sich eine Netto-Diffusion von Wasser. Wenn ein zusätzlicher Elektronentransport stattfindet, wird der Transport der Protonen und der Sauerstoffionen entkoppelt. Die Diffusionsrichtung der Defekte hängt dann von den jeweiligen Triebkräften, also den Gradienten im Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdruck, ab.

Für einen Netto-Wasserstofftransport wird als Triebkraft ein Gradient im Wasserstoffpartialdruck und außerdem ein Transport von Protonen und Defektelektronen in dieselbe Richtung benötigt. Die kleinere Überföhrungszahl der beiden beteiligten Ladungsträger (Protonen, Elektronen) limitiert hierbei den Wasserstofffluss [FONT07, FONT08].

Fluss in einem Protonen-Elektronen-Mischleiter

Unter der Annahme, dass die Überföhrungszahl für Sauerstoffionen null ist, bleibt für den Wasserstofffluss nur der ambipolare Transport von Protonen und Elektronen [NORB06].

$$j_{H^+} = \frac{-RT}{2F^2 L} \int_1^{\Pi} \sigma_{H^+} t_{e^-} d \ln p_{H_2} \quad (37)$$

In dieser Gleichung ist der Wasserstoffpartialdruckgradient über der Probe die Triebkraft für den Fluss.

Wenn das Material eine dominierende Elektronenleitfähigkeit zeigt, ist die Überföhrungszahl der Elektronen etwa eins ($t_{e^-} \approx 1$). Unter dieser Annahme gibt es drei Grenzfälle, die eine Integration von Gleichung 37 erlauben [NORB06].

Wenn die Protonen nur eine Minderheit der Defekte ausmachen (Fall I), sind ihre Konzentration und die Protonenleitfähigkeit proportional zu $p_{\text{H}_2}^{1/2}$ [NORB06].

$$j_{\text{H}^+} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} p_{\text{H}_2}^{1/2} d \ln p_{\text{H}_2} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} p_{\text{H}_2}^{-1/2} dp_{\text{H}_2} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{F^2L} \left[p_{\text{H}_2}^{\text{II}+1/2} - p_{\text{H}_2}^{\text{I}+1/2} \right] \quad (38)$$

Dabei ist $\sigma_{\text{H}^+,0}$ die Protonenleitfähigkeit bei Standard-Wasserstoffdruck (10^5 Pa).

Wenn die Protonen die Mehrheit der Defekte darstellen und durch Elektronen kompensiert werden (Fall II), sind ihre Konzentration und die Protonenleitfähigkeit proportional zu $p_{\text{H}_2}^{1/4}$ [NORB06].

$$j_{\text{H}^+} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} p_{\text{H}_2}^{1/4} d \ln p_{\text{H}_2} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} p_{\text{H}_2}^{-3/4} dp_{\text{H}_2} = \frac{-2RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{F^2L} \left[p_{\text{H}_2}^{\text{II}+1/4} - p_{\text{H}_2}^{\text{I}+1/4} \right] \quad (39)$$

Stellen die Protonen die Mehrheit der Defekte dar und werden sie durch Akzeptordotierungen kompensiert (Fall III), sind ihre Konzentration und die Protonenleitfähigkeit unabhängig von p_{H_2} [NORB06].

$$j_{\text{H}^+} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} d \ln p_{\text{H}_2} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} \frac{1}{p_{\text{H}_2}} dp_{\text{H}_2} = \frac{-RT\sigma_{\text{H}^+,0}}{2F^2L} \left[\ln p_{\text{H}_2}^{\text{II}} - \ln p_{\text{H}_2}^{\text{I}} \right] \quad (40)$$

In den ersten beiden Fällen hat der Wasserstoffpartialdruck auf der Seite mit dem hohen Druck einen großen Effekt auf den Fluss, während der Wasserstoffpartialdruck auf der Seite mit dem niedrigen Druck weniger Einfluss hat. Im dritten Fall dagegen sind die Drücke auf beiden Seiten gleich wichtig für den Fluss [NORB06].

In dem Fall, dass die Protonen die Mehrheit der Defekte stellen und durch Akzeptordotierungen kompensiert werden (Fall III), kann die Konzentration der Elektronendefekte so klein sein, dass diese Defekte die Leitfähigkeit nicht dominieren. Dann kann die Überföhrungszahl der Protonen als etwa eins angenommen werden ($t_{\text{H}^+} \approx 1$) und aus Gleichung 37 ergibt sich [NORB06]:

$$j_{\text{H}^+} = \frac{-RT}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} \sigma_{\text{H}^+} t_{\text{e}^-} d \ln p_{\text{H}_2} = \frac{-RT}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} \sigma_{\text{e}^-} t_{\text{H}^+} d \ln p_{\text{H}_2} = \frac{-RT}{2F^2L} \int_1^{\text{II}} \sigma_{\text{e}^-} d \ln p_{\text{H}_2} \quad (41)$$

Protonentransport entlang der Korngrenzen

Eine verbreitete Erwartung ist, dass sich Wasser und Protonen in den Korngrenzen eines Oxids anreichern und dass die Korngrenzen damit einen Pfad für einen schnellen Protonentransport liefern. Dies ist der Fall für Y_2O_3 [NORB86] und wahrscheinlich auch für viele andere Oxide mit einer mäßigen Protonenleitfähigkeit. In allen Perowskiten mit einer relativ hohen Protonenleitfähigkeit zeigen die Korngrenzen dagegen einen relativ großen Widerstand. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen können die Protonen in den Korngrenzen fest an die Sauerstoffionen gebunden sein und damit eine geringere Mobilität besitzen. Zum anderen ist es möglich, dass die Korngrenzen an Protonen verarmt sind. Dann müsste der Ladungstransport über die Korngrenzen durch andere Ladungsträger übernommen werden [NORB04].

2.3.3. Wasserstoffabtrennung durch eine Membran

Die Wasserstoffabtrennung aus einem Gasgemisch über eine dichte Membran mit einer Ionen-Elektronen-Mischleitfähigkeit bei hohen Temperaturen ist über zwei unterschiedliche Prozesse möglich. Welcher dieser Prozesse abläuft, oder ob beide Prozesse gleichzeitig ablaufen, hängt zum einen davon ab, ob im Material nur eine Protonenleitfähigkeit oder zusätzlich auch eine Sauerstoffionenleitfähigkeit vorliegt. Zum anderen ist es abhängig von den herrschenden Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdruckgradienten über der Membran, die über Gleichung 7 mit dem Wasserpartialdruckgradienten gekoppelt sind.

Der Wasserstofftransport kann zum einen über eine Protonendiffusion von der Feed- auf die Sweepseite der Membran stattfinden (Abb. 14). Hierfür muss der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} auf der Feedseite höher sein als auf der Sweepseite.

Die zweite Möglichkeit ist eine Wasserstoffproduktion durch Wasseraufspaltung (Abb. 15). Hierbei wird das Wasser auf der Sweepseite der Membran in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Sauerstoff diffundiert durch die Membran und verbindet sich auf der Feedseite mit dem dort vorhandenen Wasserstoff zu Wasser. Für diesen Prozess ist eine Sauerstoffionenleitfähigkeit der Membran sowie ein höherer Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} auf der Sweep- gegenüber der Feedseite notwendig. In beiden Prozessen ist eine Elektronenleitfähigkeit der Membran zum Ladungsausgleich notwendig.

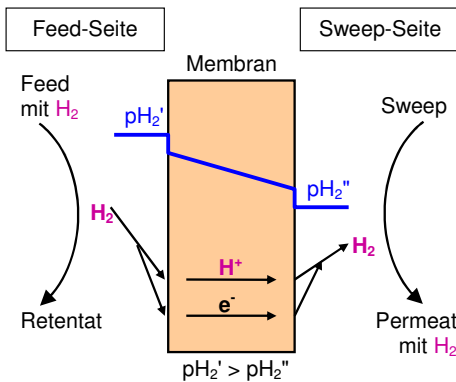


Abb. 14 Wasserstofftransport über eine Protonendiffusion durch die Membran.

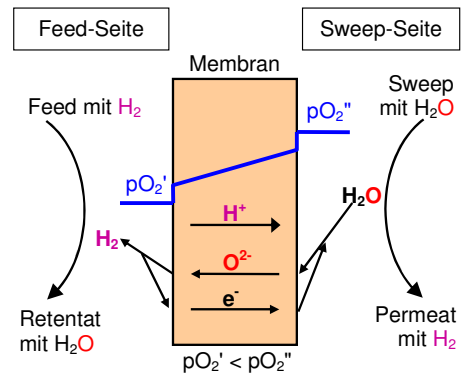


Abb. 15 Wasserstoffproduktion durch Wasseraufspaltung auf der Sweepseite der Membran, Sauerstoffionendiffusion durch die Membran und Wasserentstehung auf der Feedseite der Membran.

Der Wasserstofftransport durch eine Membran ist abhängig von der Membrandicke. Um die Wasserstoffflüsse durch verschiedene Membranmaterialien mit verschiedenen Dicken miteinander vergleichen zu können, müssen die Flüsse auf die Dicke normiert werden. Dafür werden sie mit der Membrandicke multipliziert. Damit ändert sich die verwendete Einheit von $[ml \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}]$ zu $[ml \cdot min^{-1} \cdot cm^{-1}]$.

2.4. Membranwerkstoffe zur Wasserstoffabtrennung

Membranklassen

Zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen können sowohl organische Membranen (Polymermembranen) als auch anorganische Membranen eingesetzt werden. Die anorganischen Gastrennmembranen werden in zwei Kategorien eingeteilt, in mikroporöse und in dichte Membranen. Die dichten Membranen können dann nach ihren Materialien aufgeteilt werden in Metalle oder Metalllegierungen, Keramiken (Oxide), Keramik-Metall-Verbunde (Cermet) und Keramik-Keramik-Verbunde (Cercer) [NORB06].

Die dichten Keramiken wiederum lassen sich unterteilen in reine Ionenleiter, die nur eine hohe Ionendiffusionsrate besitzen, und Mischleiter, die eine hohe Diffusionsrate für Ionen und Elektronen besitzen [FONT08].

Der Vorteil von dichten keramischen Membranen im Vergleich zu mikroporösen Silika-Membranen ist die 100 %ige Selektivität zusammen mit der erhöhten Stabilität bei höheren Anwendungstemperaturen. Die mikroporösen Membranen sind nur bis etwa 450 °C einsetzbar.

Die metallischen Silber-Palladium-Membranen besitzen eine 100 %ige Selektivität und als dünne Schicht einen hohen Wasserstofffluss. Allerdings sind die Materialkosten sehr hoch und das Material nur bis etwa 450 °C einsetzbar [HAUG09]. Außerdem ist das Material anfällig für Wasserstoffversprödung und instabil in schwefelhaltiger Atmosphäre.

Oxide mit Protonenleitfähigkeit oder Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit

Als erste erkannten Thomas et al. [THOM56] Mitte der 1950er einen Einfluss von Protonen auf die elektrische Leitfähigkeit von Oxiden. Sie zeigten, dass die Leitfähigkeit von ZnO-Einkristallen mit steigendem Wasserstoffpartialdruck ansteigt. Bis in die 1980er gab es dann nur wenige Berichte über protonenleitfähige Oxide. 1980 begannen Takahashi und Iwahara [TAKA80] mit systematischen Untersuchungen der Ionenleitfähigkeit von perowskitischen Oxiden. Sie fanden verschiedene Materialien mit reiner Sauerstoffionenleitfähigkeit, reiner Protonenleitfähigkeit sowie Sauerstoffionen-Protonen-Mischleitfähigkeit bei hoher Temperatur in wasserhaltiger oder wasserstoffhaltiger Atmosphäre. Die höchste Protonenleitfähigkeit fanden sie in der Gruppe der Erdalkali-Cerate [IWAH81, IWAH88].

Daraufhin begann die Wissenschaft ein generelles Interesse an Protonen in Oxiden zu zeigen. Ende der 1980er und in den 1990ern wurden wichtige Beiträge auch von europäischen Gruppen, unter anderem von Norby et al. [NORB84, NORB99] und von Kreuer et al. [KREU94, KREU97, KREU99, MUNC00] geleistet.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die einzelnen Strukturklassen der Hochtemperatur-Protonen-Leiter gegeben.

Protonenleitende oder Protonen-Elektronen-mischleitende Oxide lassen sich nach ihrer Kristallstruktur in einzelne Klassen einteilen.

Die größte Klasse sind die **Perowskite**. Sie besitzen die chemische Formel ABO_3 bzw. $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ mit $A = \text{Calcium, Strontium, Barium, Lanthanoid}$, $B = \text{Cer, Zirkonium, Scandium, Titan}$ und $M = \text{Metallion zur Dotierung}$. x ist normalerweise kleiner als 0,2. Die Perowskite besitzen oft eine gute Stabilität bei erhöhter Temperatur und sind sehr häufig reine Ionenleiter. Die Protonenleitfähigkeit der Materialien liegt im Temperaturbereich von $600\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ bei $10^{-3} - 10^{-2}\text{ S/cm}$ [LIU06].

State-of-the-Art Hochtemperatur-Protonenleiter mit der höchsten Protonenleitfähigkeit in dieser Materialklasse sind immer noch die akzeptordotierten $BaCeO_3$, $SrCeO_3$ und $BaZrO_3$ [TAKA80, IWAH81, NORB84, KREU94, KREU97, KREU99, NORB99, BOHN00]. $Ba_{0,9}Y_{0,1}CeO_{3-\delta}$ zeigt in wasserstoffhaltiger Atmosphäre eine Leitfähigkeit von $\sigma \approx 2,7 \cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$ bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ [IWAH88]. Allerdings reagieren diese Perowskite durch die basische Natur der Erdalkalien sehr schnell mit sauren Bestandteilen im Gasgemisch wie CO_2 oder SO_3 [KREU99]. Dabei bilden sich Carbonate und Schwefelverbindungen und das Material verliert seine Protonenleitfähigkeit. Andere Perowskite ohne Erdalkalimetalle sind chemisch stabiler; allerdings ist ihre Protonenleitfähigkeit um mehr als eine Größenordnung geringer [HAUG09].

Ein Wasserstofffluss durch die Membran wurde für die Barium-Cerate $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ru_{0,1}O_{3-\delta}$ [MATS05] und $BaCe_{0,95}Nd_{0,05}O_{3-\delta}$ [CAI09] sowie für $SrCeO_{3-\delta}$, dotiert mit Thulium [LIN01, CHEN05], Ytterbium [HAMA02], Samarium [SONG04], Europium [SONG04], Terbium [WEI09] und Yttrium [ZHAN09], nachgewiesen. Cheng et al. [CHEN05] erreichten mit einer substratgestützten $SrCe_{0,95}Tm_{0,05}O_{3-\delta}$ -Membran mit einer Dicke von $150\text{ }\mu\text{m}$ bei einem Feedgas von 20 % Wasserstoff und einem Sweepgas von 20 % Sauerstoff bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ einen Wasserstofffluss von $j_{H_2} = 0,2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. (Weitere Werte für Wasserstoffflüsse durch Membranen sind in Tabelle 17 angegeben.)

Eine der ersten Klassen von Oxiden ohne Perowskit-Struktur, bei denen eine Protonenleitfähigkeit festgestellt wurde, waren die akzeptordotierten **Seltenen-Erden-Sesquioxide** [LARR98]. Diese haben ein Verhältnis von Metall zu Sauerstoff von 1:1,5. Damit lautet ihre chemische Formel Ln_2O_3 mit $Ln = \text{Lanthan, Neodym, Samarium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Erbium und Yttrium}$. In feuchter Atmosphäre unterhalb von etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ stellen die Protonen den Hauptteil der Ladungsträger. Die maximale Protonenleitfähigkeit besitzt calciumdotiertes Gd_2O_3 mit $\sigma \approx 7,5 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ in feuchter Atmosphäre bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ [LARR95]. Tb_2O_3 ist die einzige bisher gefundene Verbindung, die in wasserstoffhaltiger Atmosphäre eine Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit besitzt [HAUG05]. Einen Wasserstofffluss durch eine solche Membran haben Larring et al. für $Nd_{1,9}Ca_{0,1}O_3$ nachgewiesen [LARR06].

Materialien mit der **Pyrochlorstruktur** besitzen die chemische Formel $A_2B_2O_7$ mit $A = \text{Lanthanoid}$ und $B = \text{Titan oder Zirkonium}$. Sie sind bekannt für die leichte Aufnahme von Sauerstofflückenstellen. Die Verbindung mit der höchsten Leitfähigkeit mit dieser Struktur ist bisher akzeptordotiertes $La_2Zr_2O_7$. Dieses ist ein nahezu reiner Ionenleiter und besitzt eine Protonenleitfähigkeit von bis zu $7 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ [SHIM96].

Mit Calcium dotierte Titanate $Ln_2Ti_2O_7$ dagegen besitzen eine dominierende Elektronenleitfähigkeit, aber auch eine deutliche Protonenleitfähigkeit. $La_2Ti_2O_7$ und $Nd_2Ti_2O_7$ besitzen die höchste Protonenleitfähigkeit mit bis zu 10^{-4} S/cm [HAUG09]. Wasserstoffflüsse durch die Membran wurden

für calciumdotiertes $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nachgewiesen [LARR06]. Den höchsten Wasserstofffluss für die Titanate zeigt bisher $\text{Er}_{1,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Ti}_2\text{O}_7$ mit $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 900°C mit 0,5 atm Wasserstoff als Feedgas und He als Sweepgas [NORB06].

Weitere Materialien mit einer Protonenleitfähigkeit bzw. einer Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit sind die **Seltenen-Erden-Niobate und -Tantalate**. Diese kommen mit den drei unterschiedlichen chemischen Formeln Ln_3MO_7 , LnMO_4 und LnM_3O_9 mit $\text{M} = \text{Niob}$ und Tantal vor. Das Ln_3MO_7 besitzt eine fluoritverwandte orthorhombische Struktur. LnMO_4 ist bei niedriger Temperatur monoklin und wandelt sich bei hohen Temperaturen in eine tetragonale Struktur um. Der Übergang liegt für die Niobate zwischen 500°C und 820°C und für die Tantalate bei über 1300°C . LnM_3O_9 besitzt eine perowskitähnliche Struktur.

Die höchsten Protonenleitfähigkeiten besitzen $\text{La}_{2,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NbO}_{7-6}$ mit etwa $3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ und $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_{4-8}$ mit etwa 10^{-3} S/cm in reinem Wasserstoff bei 850°C [HAUG06]. Dies waren zum Zeitpunkt der Veröffentlichung die höchsten gemessenen Protonenleitfähigkeiten für Materialien, die stabil gegenüber CO_2 sind [NORB06]. Die Leitfähigkeit der Tantalate ist mehr als eine Größenordnung geringer als die Leitfähigkeit der Niobate.

Lanthanoid-Wolframate $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$

Eine weitere Gruppe von Protonen-Elektronen-Mischleitern sind die **Lanthanoid-Wolframate** $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ mit $\text{Ln} = \text{Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium und Yttrium}$. Ihre Kristallstruktur lässt sich als geordnete defekte Fluorit- oder ungeordnete Pyrochlorstruktur mit zwei leeren Zwischengitterplätzen im Sauerstoffgitter $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}\text{v}_2$ ($\text{v} = \text{Leerstelle}$) beschreiben (Abb. 16) [DIOT01].

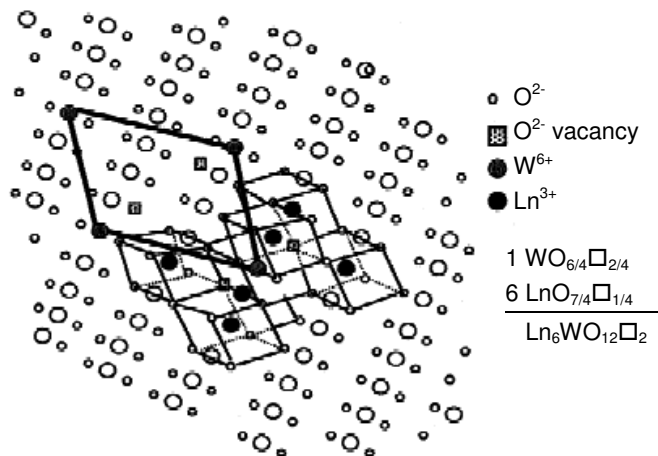


Abb. 16 Kristallstruktur von $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ [DIOT01].

Diese Struktur wandelt sich entlang der Lanthanoid (Ln)-Reihe von kubisch oder pseudokubisch für Lanthan bis Praseodym, über pseudotetragonal von Neodym bis Gadolinium, zu rhomboedrisch für die kleineren Seltenen-Erden-Kationen von Terbium bis Lutetium und für Yttrium [MCCA72].

Die Leitfähigkeiten in dieser Materialgruppe werden untersucht, seit Shimura et al. 2001 eine Protonenleitfähigkeit für $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ feststellten [SHIM01] (mit der größten Leitfähigkeit für $\text{La}_{5,8}\text{WO}_{12}$). Die Materialien zeigen einen deutlichen Isotopeneffekt, was auf eine Hochtemperatur-Protonenleitfähigkeit der Materialien deutet. Im Laufe weiterer Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Protonenleitfähigkeit der Lanthanoid-Wolframate mit abnehmendem Lanthanoidionenradius abnimmt [HAUG09]. Calciumdotiertes $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$ besitzt z.B. eine maximale Protonenleitfähigkeit von $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ – Sie ist damit mehr als eine Größenordnung geringer als die von $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ [HAUG07a]. $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$ und $\text{Nd}_5\text{LaWO}_{12}$ erwiesen sich als stabil während der Auslagerung bei 700°C sowie 800°C für 72 h in einem Gasgemisch aus feuchtem (2,5 % H_2O) 10 % CO_2 und 90 % CH_4 [ESCO09, ESCO11]. $\text{Nd}_5\text{LaWO}_{12}$ zeigte außerdem keinerlei Veränderungen nach einer Auslagerung bei 30 bar und 500°C für 40 h in einem Gasgemisch aus 115 ppm H_2S , 1,36 % Ar, 4,43 % CO_2 , 2,12 % CO und 92,09 % H_2 [ESCO11].

Da die Lanthanoid-Wolframate eine Stabilität gegenüber reduzierender Atmosphäre sowie eine hohe Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit aufweisen, ist diese Materialgruppe vielversprechend für die Entwicklung einer wasserstoffleitenden Membran für den Einsatz in Pre-Combustion-Kraftwerksprozessen oder anderen Anwendungen. Das Lanthan-Wolframat zeigt dabei die höchste Protonenleitfähigkeit innerhalb dieser Materialgruppe. Aus diesem Grund wurde dieses Material für die Materialweiterentwicklung in dieser Arbeit ausgewählt.

2.5. Literaturstudie zu Lanthan-Wolframat $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-5}$

Kristallstruktur

In den 1970ern wurden unabhängig voneinander zwei Phasendiagramme für die Phasenbildung im System $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ erstellt [IVAN70, YOSH76]. Allerdings unterscheiden sich diese beiden Phasendiagramme im Bereich der relevanten La/W-Verhältnisse maßgeblich (s. Abb. 17). Beide sprechen von einer Phase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ sowie von reinem La_2O_3 . Dazwischen liegt bei Ivanova et al. jedoch von Raumtemperatur bis $\sim 2150^\circ\text{C}$ die Phase $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ vor, während Yoshimura et al. bis $\sim 1790^\circ\text{C}$ von einer Phase $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ausgehen und $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ als Hochtemperaturphase ab $\sim 1740^\circ\text{C}$ annehmen. Das heißt, Ivanova et al. gehen von einem La/W-Verhältnis von $\text{La}/\text{W} = 6,0$ aus und Yoshimura et al. von $\text{La}/\text{W} = 5,0$. Dies zeigt sich auch in unterschiedlichen Veröffentlichungen. Während die meisten Autoren von einer Phase $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ sprechen, wird sie von einigen $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ genannt [RAGH01, LASH10].

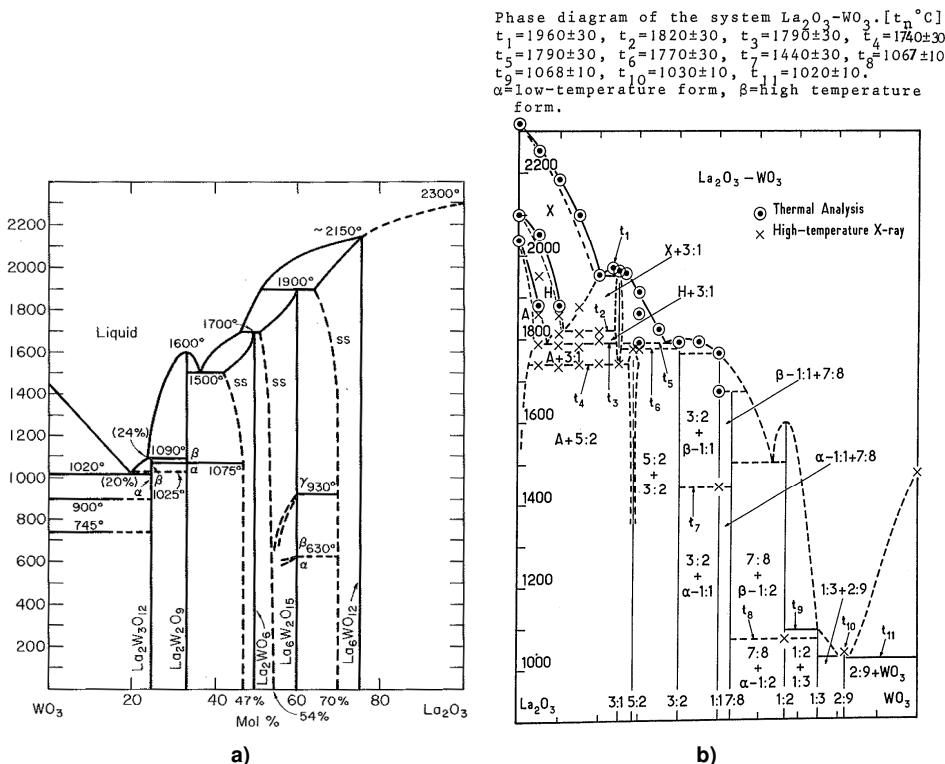


Abb. 17 Phasendiagramme des Systems $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ a) von Ivanova et al. [IVAN70], b) von Yoshimura et al. [YOSH76].

Es stellte sich jedoch schnell heraus, dass beide Annahmen nicht zutreffen können. Einphasiges Lanthan-Wolframat lässt sich nur im Zwischenbereich synthetisieren. Nach Magrasó et al. [MAGR09] gibt es bei einer Temperaturbehandlung bei $T = 1500\text{ °C}$ einen Einphasigkeitsbereich von $\text{La/W} = 5,3 - 5,7$. Allerdings ist dieses Stabilitätsfenster temperaturabhängig und verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu kleineren Lanthangehalten. Die minimale Temperaturbehandlung, um einphasiges Material zu erhalten, liegt für ein La/W -Verhältnis von 5,8 bei 1550 °C , für $\text{La/W} = 5,5$ bei 1400 °C und für $\text{La/W} = 5,3$ schon bei 1100 °C [MAGR09].

Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise werden die Lanthan-Wolframate von nun an als LWO_y bezeichnet, wobei y das La/W -Verhältnis angibt.

Durch die Erkenntnis, dass das wahre La/W -Verhältnis gegenüber früheren Vorstellungen verschoben ist, änderten sich auch die Annahmen zur Kristallstruktur.

Zunächst wurde die Kristallstruktur als geordnete defekte Fluoritstruktur oder als ungeordnete Pyrochlorstruktur beschrieben [DIOT01]. Die geordnete Struktur wurde als sieben Würfel mit Sauerstoffionen in den Ecken beschrieben, die sich die Kanten teilen. Der zentrale Würfel enthält das Wolfram-Kation in der Mitte und hat zwei leere Zwischengitter-Sauerstoffpositionen in einer der xyz -Diagonalen. Die anderen sechs Würfel darum herum enthalten je ein Lanthan-Kation in der Mitte, und jeder Würfel teilt eine der leeren Ecken mit dem zentralen Würfel. Das heißt, die gesamte Struktur besteht aus sechs Einheiten $\text{LaO}_{7/4}\text{V}_{1/4}$ und einer Einheit $\text{WO}_{6/4}\text{V}_{2/4}$. Damit lässt sich die Einheitszelle als $\text{La}_6\text{WO}_{12}\text{V}_{12}$ schreiben [HAUG07b].

Nach der Erkenntnis, dass das La/W -Verhältnis kleiner sein muss als 6,0, versuchten Magrasó et al. die Kristallstruktur genauer zu bestimmen. Für das Lanthan-Wolframat $\text{LWO}_{5,6}$ ermittelten sie eine Formeleinheit von $\text{La}_{6,63}\text{W}_{1,17}\text{O}_{13,43}$. Die Kristallstruktur wurde als kubisch flächenzentriert mit der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ bestimmt und die Gitterparameter als $11,173\text{ Å}$ bis $11,188\text{ Å}$. Die Konzentration der Sauerstofflückenstellen im Material beträgt damit 11,2 pro Einheitszelle, was ungefähr drei Plätzen pro Formeleinheit entspricht. Die berechnete theoretische Dichte liegt bei $\rho = 6,395\text{ g/cm}^3$ [MAGR09]. Die Korrelation der experimentell bestimmten Wasseraufnahme mit diesem Strukturmodell ergab, dass $\sim 1/16$ der verfügbaren Sauerstofflückenstellen im $\text{LWO}_{5,6}$ mit Wasser gefüllt werden, um Hydroxiddefekte zu formen. Dies ist im Vergleich zur theoretischen Wasseraufnahme ein sehr geringer Wert. Warum die Wasseraufnahme so gering ist, ließ sich allerdings nicht erklären. Aus diesem Grund wurde eine weitere Verfeinerung der Kristallstruktur für notwendig erachtet [MAGR09].

Nach der weiteren Verfeinerung der Kristallstruktur benannten Magrasó et al. [MAGR12] die Einheitszelle als $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\frac{3}{2}x}\text{V}_{2-\frac{3}{2}x}$. Die reguläre Struktur entspricht damit einem La/W -Verhältnis von $28:4 = 7,0$ und ist der Struktur von $\text{Y}_7\text{ReO}_{14-8}$ ähnlich [EHRE04]. Die Kationen in der Struktur sind geordnet, wobei das Wolfram die Wykofflage 4a besetzt und das Lanthan sich auf den Sites 4b und 24d befindet. Die Ladungen sind in diesem Fall ausgeglichen und die Struktur enthält zwei intrinsische Sauerstofflückenstellen je Einheitszelle. Diese reguläre Struktur ist jedoch aufgrund der hohen Anzahl an Sauerstofflückenstellen nicht stabil. Durch Substitution von Wolfram auf den La2 Platz kann die Kristallstruktur stabilisiert werden, so dass bei Raumtemperatur einphasige Proben synthetisiert werden können. Unter der Annahme, dass Wolfram weiterhin als W^{6+} vorliegt, ergibt sich ein dreifach positiv geladener Donator $\text{W}_{\text{La}2}^{+++}$, der zum Ladungsausgleich 1,5 Sauerstofflückenstellen

benötigt. Für $x = 1$, also $\text{LWO}_{5,4}$, wird genau ein Wolframion je Einheitszelle auf einen Lanthanplatz substituiert, wodurch 1,5 Sauerstoffleerstellen verbraucht werden und 0,5 Sauerstoffleerstellen je Einheitszelle übrig bleiben. Es ergibt sich die Einheitszelle $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}$. Laut Magrasó et al. ist die Kristallstruktur stabil, wenn x im Bereich von $x = 0,74$ bis $1,08$ und damit das La/W -Verhältnis im Bereich von $5,7$ bis $5,3$ liegt [MAGR12].

Bei der Verwendung dieses verfeinerten Strukturmodells entspricht die Wasseraufnahme von $\text{LWO}_{5,6}$ einer Füllung von $\sim 2/3$ der verfügbaren Sauerstoffleerstellen, was realistisch erscheint [ERDA12, MAGR12].

Leitfähigkeit

Als erstes stellten Shimura et al. [SHIM01] im Jahr 2001 fest, dass Lanthan-Wolframat – damals noch $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ genannt – eine Protonenleitfähigkeit bei erhöhter Temperatur besitzt. $\text{LWO}_{5,8}$ mit einer Sintertemperatur von 1550°C zeigte im Temperaturbereich von 700°C bis 1000°C unter feuchter reduzierender Atmosphäre einen deutlichen Isotopeneffekt, was ein Hinweis auf einen protonischen Anteil der Gesamtleitfähigkeit ist. Unter feuchtem Wasserstoff ergibt sich bei 900°C eine Gesamtleitfähigkeit von $\sigma = 9 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$. Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks zeigt über einen weiten Partialdruckbereich ein Plateau und damit einen breiten ionischen Bereich. Oberhalb von $p_{\text{O}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$ und unterhalb von $p_{\text{O}_2} = 10^{-16} \text{ atm}$ steigt die Leitfähigkeit leicht an und zeigt damit eine elektronische p- bzw. n-Leitfähigkeit. Die ionische Überföhrungszahl in reduzierender Atmosphäre beträgt $t_{\text{H}^+}(700^\circ\text{C}) \approx 0,9$ bzw. $t_{\text{H}^+}(900^\circ\text{C}) \approx 0,7$. Eine Substitution mit 6 % Zirkonium ergibt eine deutliche Reduzierung der Gesamtleitfähigkeit, während eine Substitution mit 10 % Neodym die Leitfähigkeiten kaum beeinflusst [SHIM01].

Erst ab 2007 gab es weitere Berichte über Untersuchungen an Lanthan-Wolframat. Haugsrud et al. [HAUG07b, HAUG08] bestimmten die Anteile der Protonen-, Sauerstoffionen- und Elektronenleitfähigkeiten an der Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur von $\text{La}_6\text{WO}_{12}$. Sie zeigten, dass die Leitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb von 800°C von der Protonenleitfähigkeit dominiert wird. Die maximale Protonenleitfähigkeit liegt bei $\sigma_{\text{H}^+} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei $\sim 750^\circ\text{C}$ in feuchtem Wasserstoff. Oberhalb von 800°C dominiert die elektronische Leitfähigkeit, mit p-Leitfähigkeit unter oxidierender und n-Leitfähigkeit unter reduzierender Atmosphäre. Eine Substitution des LWO mit 0,5 % Calcium sowie 5 % Calcium reduziert die Gesamtleitfähigkeit.

Magrasó et al. [MAGR09] untersuchten den Einfluss der Fremdphasen La_2O_3 und $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ auf die Gesamtleitfähigkeit des LWO. $\text{LWO}_{5,8}$ bis $\text{LWO}_{6,0}$ mit La_2O_3 -Fremdphase besitzen die gleiche Leitfähigkeit wie einphasiges LWO, während $\text{LWO}_{4,8}$ bis $\text{LWO}_{5,2}$ mit $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ -Fremdphase eine deutlich geringere Leitfähigkeit aufweisen. Den Einfluss der Korngrenzen auf die Leitfähigkeit des Materials beschreiben sie als gering.

Escolástico et al. [ESCO11, ESCO12] fanden für $(\text{Nd}_{5/6}\text{La}_{1/6})_{5,5}\text{WO}_{12}$ und für $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5,5}\text{WO}_{12}$ einen ähnlichen Verlauf der Leitfähigkeit wie für LWO. Beide Materialien zeigen einen deutlichen Isotopeneffekt bis zu $\sim 800^\circ\text{C}$. Die Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur nimmt von $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$ über $(\text{Nd}_{5/6}\text{La}_{1/6})_{5,5}\text{WO}_{12}$ und $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5,5}\text{WO}_{12}$ zu LWO zu.

Solís et al. [SOLÍ11] zeigten, dass der Isotopeneffekt bei LWO5,5 nicht nur unter feuchtem Wasserstoff, sondern auch unter feuchtem Sauerstoff und feuchtem Helium auftritt (feucht entspricht 2,5 % H₂O bzw. D₂O).

Vøllestad et al. [VØLL12] schließlich bestimmten die Leitfähigkeit einer 3 µm dicken LWO-Schicht auf einer Palladiumfolie. Im Vergleich zum Bulkmaterial hat diese Schicht unter feuchtem 5 % Wasserstoff in Argon einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur. Allerdings sind die Leitfähigkeiten etwas geringer.

Wasserstofffluss

Escolástico et al. [ESCO11, ESCO12] ermittelten den Wasserstofffluss durch 900 µm dicke Membranen aus (Nd_{5/6}La_{1/6})_{5,5}WO₁₂ und (La_{5/6}Nd_{1/6})_{5,5}WO₁₂ in Abhängigkeit von der Temperatur, vom Wasserpartialdruck sowie vom Wasserstoffgehalt im Feedgas. Als Feedgas wurde ein Gemisch aus Wasserstoff und Helium verwendet, als Sweepgas zum Abtransport des permeierten Wasserstoffs wurde Argon eingesetzt.

Der Wasserstofffluss von (Nd_{5/6}La_{1/6})_{5,5}WO₁₂ lag in feuchtem (2,5 % H₂O) Feed- und Sweepgas mit einem Wasserstoffgehalt von 50 % im Feedgas bei 900 °C bei $j_{H_2} = 0,013 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ und bei 1000 °C bei $j_{H_2} = 0,046 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ [ESCO11]. Für (La_{5/6}Nd_{1/6})_{5,5}WO₁₂ ergaben sich mit $j_{H_2} = 0,015 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 900 °C und $j_{H_2} = 0,042 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 1000 °C unter den gleichen Messbedingungen vergleichbare Werte [ESCO12].

Lashtabeg et al. [LASH10] ermittelten für La₁₀W₂O₂₁ (Gemisch aus LWO5,5 und La₆W₂O₁₅) für die Leitfähigkeit eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,60 \text{ eV}$ im Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C und von $E_A = 0,86 \text{ eV}$ im Bereich von 750 °C bis 1000 °C sowie eine Gesamtleitfähigkeit von $\sigma = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 1000 °C.

Solís et al. [SOLÍ11] bestimmten an LWO5,5 die Oberflächenaustauschkoeffizienten für die Sauerstoff- und Wasseraufnahme. Außerdem ermittelten sie die Koeffizienten der Sauerstoffleerstellen- bzw. Sauerstoffionen-Diffusion und der ambipolaren Diffusion von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Erdal et al. [ERDA12] ermittelten die Änderungen der Standard-Enthalpie sowie der Standard-Entropie bei der Hydrierung von Sauerstoffleerstellen in LWO5,3 und LWO5,7 als $\Delta H_H = -83 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S_H = -125 \text{ kJ/mol/K}$ (pro mol H₂O). Die Enthalpie der Protonenmobilität und der Sauerstoffionenmobilität bestimmten sie mit $H_{H^+} \approx 60 \text{ kJ/mol}$ und $H_{O^{2-}} \approx 85 \text{ kJ/mol}$. Die Aktivierungsenergie für die n-Leitfähigkeit liegt bei $E_A \approx 275 \text{ kJ/mol}$.

Hancke et al. [HANC12a, HANC12b] zeigten mit Hilfe von Tracerexperimenten, dass der Transport von Protonen und von Sauerstoffionen durch das Kristallgitter von LWO5,6 hauptsächlich durch das Korninnere und nicht entlang der Korngrenzen stattfindet. Sie bestimmten außerdem die Aktivierungsenergien und die Präexponentialfaktoren der verschiedenen Diffusionskoeffizienten und Oberflächenaustauschkoeffizienten [HANC12a]. Die Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt. Darüber hinaus zeigten sie, dass die Tracer-Diffusion von Protonen deutlich schneller ist als die chemische Diffusion von Wasser, während der Tracer-Oberflächenaustausch langsamer ist als der chemische Gegenpart [HANC12b].

Tabelle 2 Diffusionskoeffizienten und Oberflächenaustauschkoeffizienten von LWO5,5 [SOL11].

Koeffizient	D [cm ² /s] und k [cm/s]
D _O	$2 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$ (900 – 1023 K)
D _H	$2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$ (953 – 1023 K)
k _O	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ (900 – 1023 K)
k _H	$6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ (953 – 1023 K)

Tabelle 3 Aktivierungsenergien und Präexponentialfaktoren der verschiedenen Diffusionskoeffizienten und Oberflächenaustauschkoeffizienten von LWO5,3 und LWO5,7 [HANC12a].

Koeffizient	E _A [kJ/mol]	D ₀ [cm ² /s], k ₀ [cm/s]
D _H [*]	63 ± 9	$2 \cdot 10^{-2 \pm 1,9}$
D _O [*]	176 ± 15	$4 \cdot 10^{1 \pm 2,5}$
D _{v_O} ^{..}	142 ± 9	$6 \cdot 10^{1 \pm 1,5}$
k _O [*]	82 ± 7	$6 \cdot 10^{-2 \pm 1,1}$
k _{v_O} ^{..}	49 ± 6	$6 \cdot 10^{-2 \pm 1,1}$

Roa et al. [ROA11] haben sich mit den mechanischen Eigenschaften des LWO beschäftigt. Sie fanden eine Härte von $H_o = 8 - 9$ GPa und ein E-Modul von $E = 130 \pm 15$ GPa. Diese Werte sind unabhängig vom La/W-Verhältnis des LWO und von der Sintertemperatur, solange ein einphasiges Material vorliegt. Die Bruchzähigkeit liegt für LWO5,6 mit einer Sintertemperatur von 1400 °C bzw. 1500 °C bei $K_{IC} \approx 2$ MPa·m^{1/2}.

Gil et al. [GIL12] haben eine Möglichkeit gefunden, Pulver aus LWO5,4 bis LWO5,6 über eine wässrige lösungsbasierte Synthese im größeren Maßstab herzustellen. Sie erhielten damit ein Pulver mit einer engen Partikelgrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Korngröße von 100 nm. Nach der Sinterung bei 1400 °C lag die Korngröße bei durchschnittlich 4 µm.

Aus diesem Pulver stellten sie asymmetrische Membranen über das Foliengießen her [WEIR12]. Abgegossen wurden die Proben mit Rakelspaltweiten von 100 µm für die Funktionsschicht sowie von 250 µm für das Substrat. Eine Funktionsschicht und fünf Substratschichten wurden durch Laminieren zu einem Bauteil zusammengefügt und anschließend in einem Schritt gesintert. Nach der Sinterung betrug die Gesamtdicke etwa 300 µm mit einer gasdichten Funktionsschicht von etwa 40 µm Dicke. Als Porenbildner für das Substrat wurden Reisstärke und Ruß verwendet.

2.6. Materialentwicklung durch Substitutionsexperimente

Beim Ersetzen von Elementen aus dem Kristallgitter durch fremde Elemente wird in der Literatur sowohl von Dotierung als auch von Substitution gesprochen. Als Dotieren bezeichnet man allerdings nur den Ersatz geringer Mengen bis maximal 1 mol% oder 2 mol%. Da in dieser Arbeit auch deutlich größere Mengen ersetzt wurden, wird hier durchgängig von Substitution gesprochen.

Durch die Substitution mit ausgewählten Elementen sollen die Eigenschaften eines Materials, in diesem Fall eines Mischleiters, gezielt variiert und eingestellt werden. Dabei spielen unterschiedliche Eigenschaften der Substitutionselemente eine Rolle.

In einen Ionenkristall wie Lanthan-Wolframat werden auch die Substitutionselemente als Ionen eingebaut. Die Substitutionsionen können dabei eine andere Wertigkeit besitzen als die ersetzten Ionen, so dass ein zusätzlicher Defekt im Kristallgitter gebildet wird, der für den notwendigen Ladungsausgleich sorgt. Bei einer Akzeptorsubstitution durch Kationen mit einer niedrigeren Wertigkeit werden negative Ladungsdefekte erzeugt. Diese werden je nach Umgebungsbedingung durch positive Ladungsdefekte wie Sauerstoffleerstellen $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, Elektronenlöcher h^{\bullet} oder Hydroxidionen auf Sauerstoffplätzen $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ kompensiert (s. Kap. 2.2).

Außerdem können Substitutionsionen eingesetzt werden, die ihre Wertigkeit ändern können. Neodym kann z.B. sowohl als Nd^{2+} als auch als Nd^{3+} vorliegen. Die Änderung der Wertigkeit kann dynamisch erfolgen und erfordert häufig eine relativ geringe Aktivierungsenergie. Dadurch können diese Materialien leicht Elektronen aufnehmen und wieder abgeben, so dass die Elektronen über diese Ionen durch das Material wandern können. Damit steigt die Elektronenleitfähigkeit des Materials.

Die Ionenradien der eingesetzten Substitutionsionen weichen zudem immer von denen der ersetzten Ionen ab. Dadurch kommt es beim Einbau dieser Fremdionen zu einer Verzerrung des Kristallgitters. Diese Gitterverzerrung wirkt sich günstig auf die Sauerstoffionendiffusion durch das Kristallgitter aus, da sie die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffionendiffusion herabsetzt. Durch die begünstigte Sauerstoffionendiffusion wird auch der Protonentransport positiv beeinflusst. Allerdings dürfen die Unterschiede in den Ionenradien zwischen Gitterion und Substitutionsion nicht zu groß werden (Größenunterschied möglichst $< 15\%$), da sonst die Substitutionsionen nur noch begrenzt in das Kristallgitter eingebaut werden können.

2.7. Herstellung asymmetrischer Membranen mittels Folienguss

Das Foliengießen ist eine Methode zur Herstellung dünner keramischer Bauteile mit relativ großen lateralen Abmessungen. Hierbei wird eine fließfähige keramische Masse auf Wasser- oder auf Lösungsmittelbasis, der Gießschlicker, hergestellt und auf einer polymeren Trägerfolie aufgebracht. Der Schlicker fließt dabei aus dem Gießschuh (Abb. 18) und wird von einer oder zwei starren Schneiden (dem Rakel oder Doctor Blade) in Form gebracht, wobei der einstellbare Abstand zwischen dem Doctor Blade und der Polymerfolie Rakelspaltweite genannt wird. In den meisten Fällen wird die Polymerfolie mit einer konstanten Ziehgeschwindigkeit unter dem Gießschuh durchgeführt. Es gibt allerdings auch Foliengießbänke mit fester Polymerfolie und verfahrbarem Gießschuh. Der Gießschlicker bildet auf der Polymerfolie einen Film mit einer konstanten Dicke. Durch das Trocknen bildet sich aus diesem Film eine flexible Grünfolie, aus der Proben in der gewünschten Geometrie ausgeschnitten werden können.

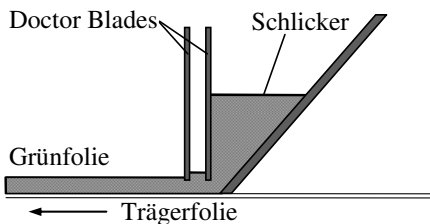


Abb. 18 Prinzipskizze zum Foliengießen mit Hilfe des Gießschuhes mit Doctor Blades [MIST00].

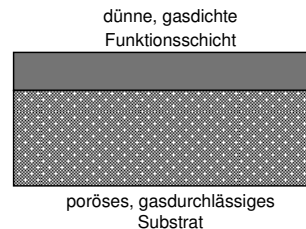


Abb. 19 Schematische Darstellung einer asymmetrischen Membranstruktur.

Nach Wagner ist der Fluss durch eine Membran umgekehrt proportional zur Membrandicke (Gleichung 32). Um einen möglichst hohen Fluss durch die Membran zu erreichen, muss die Schichtdicke der Membran daher möglichst dünn gehalten werden. Allerdings muss die Membran gleichzeitig mechanisch stabil genug sein, um den Belastungen beim Einbau und im laufenden Kraftwerksbetrieb standzuhalten. Um diese Stabilität zu erreichen, wird die Membran auf ein poröses Substrat aufgebracht. Dies führt zu einer asymmetrischen Membranstruktur aus porösem Substrat und dünner dichter Funktionsschicht (der eigentlichen Membran) (Abb. 19).

Das Substrat muss dabei zum einen die benötigte mechanische Stabilität zeigen, zum anderen aber auch eine ausreichende Gasdurchlässigkeit aufweisen. Wenn die Durchströmbarkeit des Substrates zu gering ist, kommt es je nach Einbaurichtung des Substrates zu einer Abreicherung des Wasserstoffs auf der Feedseite oder zu einer Anreicherung des Wasserstoffs auf der Sweepseite der Membran. Dadurch wird der Partialdruckgradient zwischen den beiden Seiten der Membran und damit die Triebkraft für den Wasserstofftransport herabgesetzt [nach BAUM11].

Die Herstellung asymmetrischer Membranen über das Foliengießen kann über zwei unterschiedliche Verfahren geschehen, und zwar über das konventionelle Foliengießen sowie über das inverse Foliengießen.

Beim konventionellen Foliengießen wird zunächst das Substrat auf die Polymerfolie abgegossen. Danach wird das Substrat vorgesintert. Und schließlich wird die Funktionsschicht entweder über einen weiteren Folienguss oder über ein alternatives Beschichtungsverfahren wie z.B. Siebdrucken auf das Substrat aufgebracht. Dagegen wird beim inversen Foliengießen zunächst die dünne Funktionsschicht auf die Polymerfolie abgegossen. Anschließend wird das Substrat direkt auf die Funktionsschicht aufgegossen. Der entstandene Schichtenverbund wird nun in einem Schritt gesintert.

Der Vorteil an der inversen Gießweise ist die sehr glatte Oberfläche der Polymerfolie. Beim Abgießen der dünnen Funktionsschicht auf diese Folie kommt es zu keiner Defektbildung aufgrund von Rauigkeiten oder Poren in der Unterlage. Im Gegensatz dazu müssen beim konventionellen Folienguss beim Auftragen der Funktionsschicht immer die Porositäten des Substrates gasdicht überdeckt werden. Das anschließende Abgießen des Substrates auf die Funktionsschicht ist weniger kritisch im Hinblick auf Defektbildungen, da das Substrat ohnehin eine Porosität aufweisen soll. Die Funktionsschicht alleine ist nach dem Abguss so dünn, dass sie nur schwer handhabbar ist. Da das Substrat allerdings direkt auf die grüne Funktionsschicht gegossen wird, erreicht man zum einen eine gute Haftung zwischen Funktionsschicht und Substrat, zum anderen ist dieser Grünverbund auch gut handhabbar und weiterverarbeitbar.

Als Substratmaterial kann entweder arteigenes Material, also das gleiche Material wie die Funktionsschicht, oder artfremdes Material eingesetzt werden. Die Substratherstellung aus arteigenem Material hat den Vorteil, dass es keine Kompatibilitätsprobleme zwischen Substrat und Funktionsschicht gibt. Allerdings sind die Funktionsmaterialien häufig teuer und auch die Herstellung und der Einbau der Membranen kann schwierig sein.

Die Verwendung von artfremden Materialien als Substratmaterial ist aufgrund des günstigeren Rohstoffpreises häufig billiger. Zudem sind diese Materialien oft kommerziell erhältlich. Jedoch müssen die Eigenschaften der artfremden Substratmaterialien zu denen des Funktionsmaterials passen. Zum einen darf es zu keiner Reaktion zwischen dem Substratmaterial und dem Funktionsmaterial kommen, da es durch die Bildung von Sekundärphasen bei einer solchen Reaktion zu einer Reduzierung des Wasserstoffflusses durch die Membran kommen kann. Außerdem kann die Fremdphasenbildung mit einer Volumenänderung verbunden sein. Durch die sich dabei aufbauenden Spannungen kann die Funktionsschicht beschädigt werden.

Zum anderen müssen das Substratmaterial und das Funktionsmaterial ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Wenn die thermischen Ausdehnungskoeffizienten voneinander abweichen, kommt es beim Aufheizen und Abkühlen der asymmetrischen Membran zu Spannungen im Schichtverbund, die umso größer ausfallen, je stärker sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden. Besitzt das Substratmaterial einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizient als das Funktionsmaterial ($\alpha_{\text{Substrat}} < \alpha_{\text{Schicht}}$), entstehen beim Abkühlen nach der Sinterung Zugspannungen in der Funktionsschicht, die zu Rissen und damit zu Leckagen führen können. Im anderen Fall, wenn das Substratmaterial einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient als das Funktionsmaterial besitzt ($\alpha_{\text{Substrat}} > \alpha_{\text{Schicht}}$), entstehen beim Abkühlen nach der Sinterung in der Funktionsschicht Druckspannungen. Solange diese nicht zu groß werden, führen sie nur selten zu einer Schädigung der Funktionsschicht. Stattdessen können vorhandene Mikrorisse in der Funktionsschicht durch die Druckspannungen verschlossen werden.

2.8. Konzept zur experimentellen Vorgehensweise

Substitutionen durch Fremdionen führen zu Änderungen der kristallographischen Eigenschaften eines kristallinen Materials (wie Gitterparameter, Fehlstellen, Ordnung/Fehlordnung eines Teilgitters) und spielen damit eine große Rolle in der Defektchemie. Sie wirken auf atomarer Ebene, beeinflussen aber die makroskopischen Eigenschaften des Materials. Durch die Erzeugung von Fehlordnungen, das Einbringen von zusätzlichen Energieniveaus oder die Stabilisierung lokaler Strukturen und elektronischer oder energetischer Zustände werden neue funktionale Eigenschaften des Materials erzielt.

Daher sollen in dieser Arbeit nach den in Kap. 2.6 beschriebenen Kriterien ausgewählte Substitutionselemente eingesetzt werden, mit denen entweder das Lanthan oder das Wolfram im LWO teilweise substituiert wird. Durch diese Substitutionen soll die elektrische Leitfähigkeit des LWO erhöht werden. Dabei wird vor allem eine Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit angestrebt, da diese bei niedrigeren Temperaturen der limitierende Faktor ist. Aber auch eine erhöhte Protonenleitfähigkeit kann durch Substitutionen, die die Protonenmobilität und ihre thermodynamische Stabilität beeinflussen, erreicht werden. Insgesamt soll durch die Erhöhung der Leitfähigkeiten der Wasserstofffluss durch eine Membran aus LWO gesteigert werden, da dieser proportional zur ambipolaren Leitfähigkeit eines Materials ist. Die Substitutionsexperimente und die sich daran anschließende Charakterisierung der hergestellten Materialien stellen die Hauptaufgabe in dieser Arbeit dar. Außerdem sollen Eigenschaften des Ausgangsmaterial LWO wie das Sinterverhalten, die Stabilität, die Mikrostruktur und das elektrische Verhalten ausführlich untersucht werden.

Um den Wasserstofffluss durch die Membran deutlich zu erhöhen, stellt die Reduzierung der Membrandicke eine weitere Möglichkeit dar. Daher soll in dieser Arbeit zusätzlich zu den Substitutionsexperimenten versucht werden, über das inverse Foliengießen erste gasdichte Membranen aus einer dünnen Funktionsschicht und einem stützenden, porösen Substrat herzustellen.

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Probenherstellung

3.1.1. Pulversynthese

Die Herstellung der $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (genannt LWO) Pulver erfolgte in dieser Arbeit über zwei unterschiedliche Synthesewege. Zum einen wurden sie über die Festkörperreaktion und zum anderen über einen nasschemischen Syntheseweg synthetisiert, wobei die substituierten Pulver ausschließlich über den nasschemischen Syntheseweg hergestellt wurden. Über die Festkörperreaktion lassen sich große Mengen Pulver auf einmal herstellen. Allerdings birgt dieses Verfahren die Gefahr, dass sich Inhomogenitäten im Pulver bilden. Diese können durch unvollständige Durchmischung der Ausgangspulver sowie durch Clusterbildung der Kationen entstehen.

Über den nasschemischen Syntheseweg dagegen ist es im Labormaßstab nur schwer möglich, Mengen über 20 g in einem Ansatz herzustellen. Dafür erhält man aber ein feines und sehr homogenes Pulver, was besonders wichtig für Pulver mit kleinen Mengen an Substitutionselementen ist.

In dieser Arbeit werden die hergestellten Lanthan-Wolframate mit LWO_y bezeichnet. y steht dabei für das La/W-Verhältnis. Ein angehängtes #F steht für die Herstellung über Festkörperreaktion, ein angehängtes #P für die Herstellung über den nasschemischen Syntheseweg, modifiziert nach Pechini. Die Bezeichnung der substituierten Lanthan-Wolframate erfolgt nach dem Schema: „LWO-<Substitutionselement> <Substitutionsmenge>“. LWO-Nd_5 steht somit z.B. für $(\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05})_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ und LWO-Re_{20} für $\text{La}_{6-x}(\text{W}_{0,8}\text{Re}_{0,2})\text{O}_{12-\delta}$.

Pulversynthese über Festkörperreaktion

Die Herstellung von LWO-Pulver über die Festkörperreaktion (Abb. 20) erfolgte aus den Ausgangsoxiden La_2O_3 (Treibacher, 99,9 %) und WO_3 (Fluka, 99,9 %). Diese wurden im Verhältnis $3-x/2$ mol La_2O_3 zu 1 mol WO_3 zusammengegeben. La_2O_3 ist sehr hygroskopisch: Es nimmt Wasser aus der Umgebungsluft auf und wandelt sich in Lanthanhydroxid $\text{La}(\text{OH})_3$ um. Deshalb wurde das La_2O_3 zunächst in einem Alumina-Tiegel bei 1000 °C für 2 h getrocknet. Anschließend wurde die Temperatur auf 200 °C reduziert und bis zur Einwaage gehalten. Das La_2O_3 wurde direkt heiß eingewogen, um eine erneute Wasseraufnahme zu verhindern und so die Wägegenauigkeit zu erhöhen. Nachdem auch das WO_3 eingewogen war, wurden die Oxide mit Ethanol und Mahlkugeln zusammengegeben und auf der Rollenbank für 24 h gemischt. Anschließend wurde die Pulvermischung getrocknet.

Im weiteren Verlauf wurden für verschiedene Untersuchungen sowohl Pulverproben als auch Bulkproben benötigt. Zur Verwendung als Pulver wurde die hergestellte Pulvermischung bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1500 °C für 12 h gesintert. Die Heiz- und Kühlrate betrug jeweils 2 K/min. Anschließend wurde das entstandene LWO-Pulver mithilfe von XRD auf

Einphasigkeit überprüft. Für die Verwendung als Bulkproben dagegen wurde die Pulvermischung zunächst uniaxial gepresst und erst anschließend gesintert (s. Kap. 3.1.2).

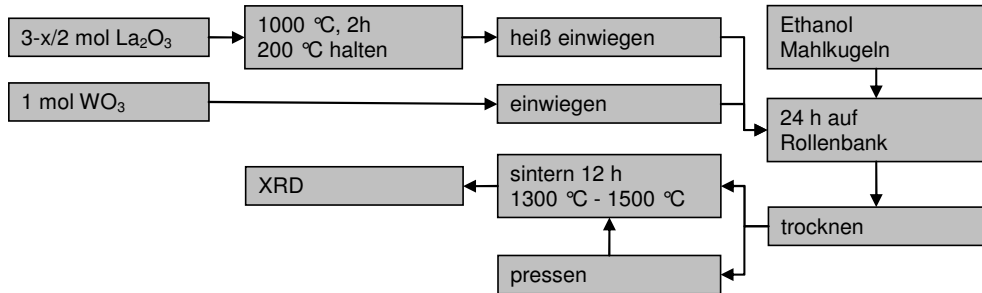


Abb. 20 Herstellung der verwendeten LWO-Pulver über die Festkörperreaktion.

Aufmahlen der über Festkörperreaktion hergestellten Pulver

Das für das Foliengießen bestimmte, über Festkörperreaktion hergestellte Pulver musste vor der Weiterverarbeitung aufgemahlen werden, da bei der thermischen Behandlung große Agglomerate entstehen. Dafür wurde das Pulver zusammen mit Mahlkegeln in eine Planetenkugelmühle gegeben und bei 200 U/min für 1 h aufgebrochen. Die dabei entstandenen Mahlagglomerate wurden wieder zerstört, indem das Pulver inklusive der Mahlkegeln im Anschluss mit Ethanol versetzt und für 24 h auf der Rollenbank aufgemahlen wurde. Der verbliebene Grobanteil wurde mit einem $32\text{ }\mu\text{m}$ -Sieb abgesiebt und das entstandene feine Pulver getrocknet. Schließlich wurden eine Korngrößenanalyse sowie eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche durchgeführt.

Pulversynthese über den nasschemischen Syntheseweg

Das LWO-Pulver wurde nicht nur über Festkörperreaktion, sondern auch über einen nasschemischen Syntheseweg, modifiziert nach Pechini [ESCO09], hergestellt.

Bei einer Pechinireaktion [PECH67] wird eine wässrige Lösung einer Hydroxyl-Carboxyl-Säure (meist Zitronensäure) hergestellt. In dieser Lösung werden die Metallkationen, die später die Oxide bilden sollen, in Form von Nitraten gelöst. Die Säure ist in der Lage, zusammen mit einem Polyhydroxyl-Alkohol (meist Ethylenglycol) in Folge von Wärmeeinwirkung durch Polykondensation ein polymeres Harz zu bilden, in dem die Kationen gleichmäßig verteilt eingeschlossen sind. Anschließend wird die gebildete Polymerstruktur durch eine Calcinierung zerstört und die Organik ausgebrannt. Die zurückbleibenden Metallkationen bilden Oxide.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der guten Homogenität der resultierenden Oxide, da zuvor eine Mischung der Kationen auf molekularer Ebene stattfindet und das polymere Netz die Kationen daran hindert, Cluster zu bilden. Wegen der guten Durchmischung ist es damit einfach, Materialien mit geringen Substitutionsmengen herzustellen. Zusätzlich erreicht man durch diese Herstellungsweise ein sehr feines Pulver mit Korngrößen im Submikron-Bereich und mit einer schmalen Korngrößenverteilung.

Die Ausgangskemikalien für die Herstellung von LWO-Pulver über den nasschemischen Syntheseweg waren Ammonium-Wolframat und Lanthan-Nitrat. Die gewählten Substitutionselemente wurden als Nitrat, Oxid, Säure oder Ammonium-Salz zugegeben (Tabelle 4). Die Einwaagemengen wurden so gewählt, dass 15 g Pulver je Ansatz entstanden.

Tabelle 4 Ausgangskemikalien für die Herstellung substituierter LWO-Pulver.

Element	Zugabe als	Hersteller	Reinheit
La	La-Nitrat $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$	Sigma Aldrich	99,9 %
Mg	Mg-Nitrat $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$	Merck	99 %
Ca	Ca-Nitrat $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$	Merck	99 %
Sr	Sr-Nitrat $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$	Merck	99 %
Ba	Ba-Nitrat $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$	Merck	99 %
Ce	Ce-Nitrat $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$	Alfa Aesar	99,5 %
Nd	Nd-Nitrat $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]$	Alfa Aesar	99,9 %
Tb	Tb-Nitrat $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$	Alfa Aesar	99,9 %
Y	Y(III)-Oxid Nanopulver (<50 nm) $[\text{Y}_2\text{O}_3]$	Sigma Aldrich	nicht angegeben
Al	Al-Nitrat $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$	Alfa Aesar	99,999 %
W	Ammonium-W $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$	Sigma Aldrich	99,99 %
Mo	Ammonium-Mo $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$	Sigma Aldrich	99,95 %
Re	Re-Säure $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2]$	Alfa Aesar	99,99 %
Ir	Ir(IV)-Oxid $[\text{IrO}_2]$	Sigma Aldrich	99,9 %

Zunächst (Ablaufschema in Abb. 21) wurde die benötigte Menge an Ammonium-Wolframat sowie an Substitutionselementen, die als Oxid, Säure oder Ammonium-Salz zugegeben wurden, in ein Reaktionsgefäß aus Quarzglas mit einer Höhe von 27 cm und einem Durchmesser von 10 cm gegeben und für 1 h bei 80 °C in Wasser gelöst. Anschließend wurden die benötigten Nitratsowie die Zitronensäure zugegeben und bei 120 °C für 1 h gelöst (Abb. 22a). Die zugegebene Menge an Zitronensäure entsprach dem molaren Verhältnis 1:2 Kationen-Ladungen zu Zitronensäure. In die entstandene Lösung wurde nun langsam Ammoniak getropft, bis die vorhandene Trübung der Lösung verschwand. Danach wurde das Ethylenglycol in der gleichen molaren Menge wie die Zitronensäure hinzugefügt und die ganze Lösung für eine weitere Stunde bei 120 °C durchmischt. Im Anschluss wurde die Temperatur auf 170 °C erhöht, um das Wasser zu verdampfen und die Gelbildung einzuleiten (Abb. 22b und c). Nach der Trocknung des Gels (Abb. 22d und e) wurde dieses für 2 h bei 600 °C sowie für 12 h bei 900 °C calciniert, um die Organik auszubrennen. Während des Calcinerens bildete sich das gewünschte Oxid (Abb. 22f). Das entstandene Pulver wurde, wenn Bulkproben gewünscht waren, verpresst (s. Kap 3.1.2). Schließlich wurde das Pulver oder der Grünkörper bei

1500 °C für 12 h gesintert, wobei sich die endgültige Kristallstruktur bildete. Zuletzt wurde die entstandene LWO-Probe per XRD auf Einphasigkeit überprüft.

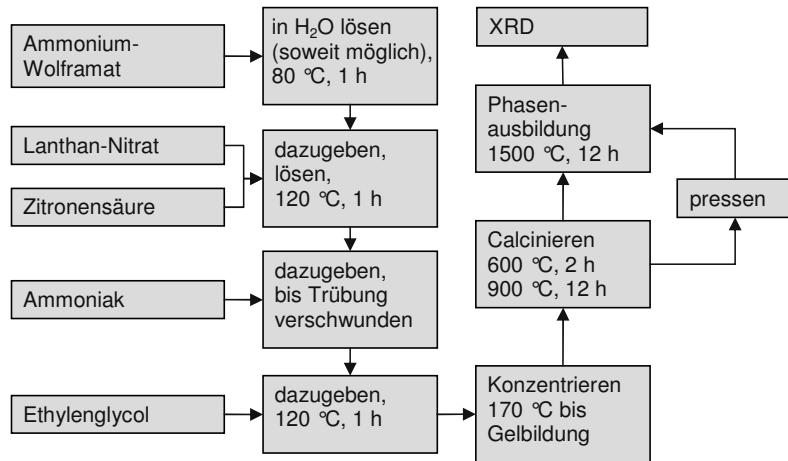


Abb. 21 Herstellung der verwendeten LWO-Pulver über den nasschemischen Syntheseweg, modifiziert nach Pechini.

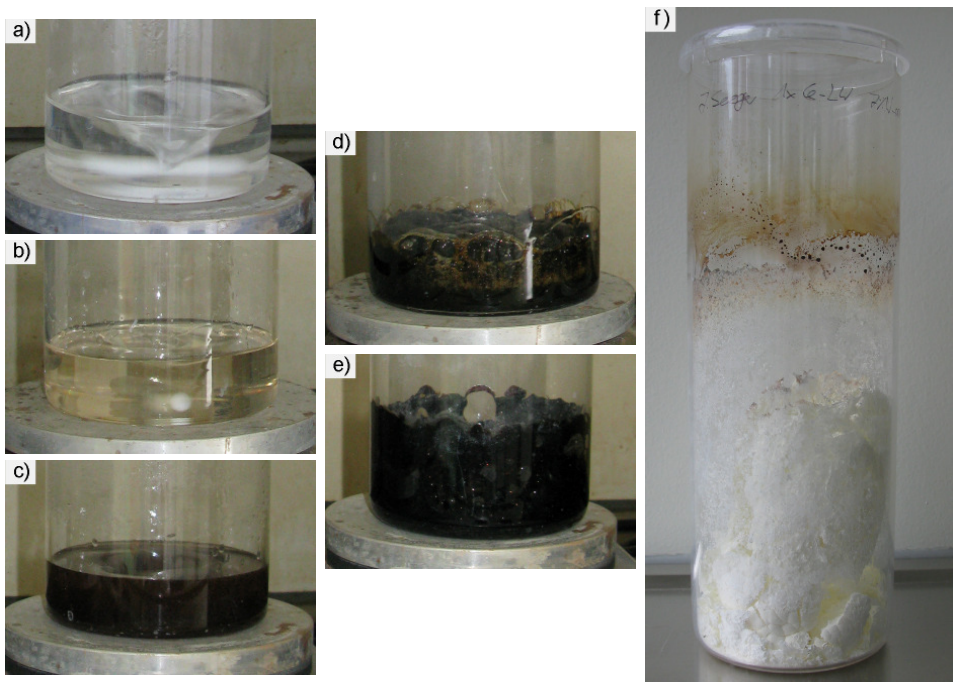


Abb. 22 Pulversynthese von LWO-Pulver über den nasschemischen Syntheseweg.

a) Lösen der Chemikalien in Wasser, b) Einleitung der Gelbildung durch Temperaturerhöhung und Wasserverdampfung, c) Gel hat sich gebildet, d) Gel wird getrocknet, e) Gel wird weitergetrocknet, f) Pulver nach der Vorcalciniierung bei 600 °C für 2 h.

Das hohe Reaktionsgefäß ist notwendig, da es bei der Gelbildung und bei Beginn der Calcinierung durch das Austreiben des Wassers zu einer starken Schaumbildung kommt und das Reaktionsgemisch dadurch zwischenzeitlich ein großes Volumen benötigt.

Für die Substitutionsexperimente wurde das LWO mit dem La/W-Verhältnis von 5,4 gewählt. Es wurden entweder Teile des Lanthans oder des Wolframs substituiert. Die Substitutionsmengen waren dabei 1 mol%, 5 mol% und 16,7 mol% für die Lanthanseite bzw. 1 mol%, 5 mol% und 20 mol% für die Wolframseite.

3.1.2. Probekörperherstellung

Pressen und Sinterung von Bulkproben

Die Bulkproben für die Materialcharakterisierungen wurden über uniaxiales Pressen und anschließende Sinterung hergestellt. Dabei wurden die Pulver für 2 min mit einem Pressdruck von 20 MPa verpresst. Für die mikrostrukturellen Untersuchungen (REM, EDX, TEM) wurden aus den Pulvern Zylinder mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von etwa 5 mm hergestellt. Die Proben für die Messung der Gesamtleitfähigkeit bzw. des Wasserstoffflusses wurden aus Pulvern des nasschemischen Syntheseweges mit einer Pressform mit einem Durchmesser von 28 mm geformt. Die gepressten Bulkproben besaßen eine Höhe von etwa 3 mm. Für die Bestimmung der thermischen Ausdehnung wurden Stäbchen mit einem Querschnitt von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ gepresst, die nach dem Sintern mit einer Diamantsäge auf eine Länge von 25,0 mm gebracht wurden.

Die gepressten Bulkproben wurden auf Platin-Unterlagen bei 1500 °C für 12 h gesintert. Die Heiz- und Kühlrate betrug jeweils 2 K/min.

Herstellung asymmetrischer Membranen über das Foliengießen

Für die Herstellung von asymmetrischen Membranen, also von dichten dünnen Funktionsschichten (= eigentliche Membran) auf porösen Substraten wurde das Foliengießverfahren gewählt.

Dafür wurden Gießschlicker auf Lösungsmittelbasis hergestellt, die in einer gleichmäßigen Dicke zwischen 100 µm und 1000 µm auf eine Polymerfolie Loparex U-4166 PET der Firma Karo Electronics, Dresden, abgegossen wurden. Für den Abguss der Schlicker wurde eine Gießbank der Firma Johann Fischer, Aschaffenburg, verwendet. Diese besitzt eine fixierte Polymerfolie und einen verfahrbaren Gießschuh (Abb. 23), in den der Gießschlicker händisch eingefüllt wird. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Gießschuhs und damit die Gießgeschwindigkeit betrug 250 mm/min. Die maximale Gießbreite betrug 15 cm. Für einen Abguss wurden Schlickermengen von etwa 30 ml für den Abguss einer Funktionsschicht und von etwa 80 ml für den Abguss eines Substrates verwendet.

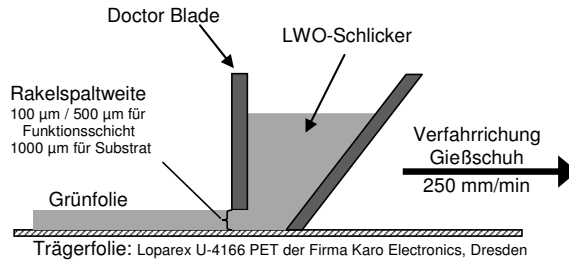


Abb. 23 Folienguss mit fixierter Folie und verfahrbarem Gießschuh zur Herstellung asymmetrischer LWO-Membranen.

Als Basis für die verwendeten Schlickerrezepturen und Inhaltstoffe wurde eine von W. Schafbauer [SCHA10] im IEK-1 entwickelte Rezeptur für die Herstellung von foliengegossenen SOFCs verwendet, die auf die in dieser Arbeit verwendeten Pulver angepasst wurde. (Die angepassten Schlickerrezepturen befinden sich in Tabelle 12.)

Funktionsschicht

Im Gießschlicker für die Funktionsschicht waren folgende Komponenten enthalten:

- keramisches Pulver: Als Pulver wurde LWO_{5,4}F-Pulver verwendet, das nach der Herstellung aufgemahlen wurde (s. Kap. 3.1.1).
- Lösungsmittel: Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus 34 Gew.-% Ethanol und 66 Gew.-% Methylethylketon verwendet. Dieses Gemisch ist azeotrop¹, so dass die Lösungsmittel gleichmäßig abdampfen.
- Dispergiermittel: Die Dispergiermittel werden zur Stabilisierung der keramischen Partikel in den Lösungsmitteln verwendet, um eine Sedimentation sowie eine Agglomeration der Partikel zu verhindern. Mit dem für die Schlickerherstellung ausgewählten Dispergiermittel Nuosperse FX 9086 der Firma Elementis Specialities Inc. wurde eine sterische Stabilisation der Partikel erreicht. Dabei werden die Partikeloberflächen mit Polymerketten belegt, die eine Annäherung der Partikel aneinander verhindern.
- Binder: Der Binder ist notwendig, um die Pulverteilchen in der Grünfolie nach der Trocknung zusammenzuhalten. Es wurde ein Binder auf Polyvinylbutyral-Basis (PVB) verwendet, der mit unterschiedlichen Molekülmassen erhältlich ist und zwar PVB-98 der Firma Solutia Inc. Diese Materialgruppe zeigt bei Raumtemperatur ein sprödes mechanisches Verhalten, welches durch Zugabe von Plastifizierern aufgefangen werden muss.
- Plastifizierer: Die Plastifizierer wirken auf den Binder ein und bewirken eine erhöhte Verformbarkeit der Grünfolie. Es wurden zwei unterschiedliche Plastifizierer verwendet, und

¹ Ein azeotropes Stoffgemisch ist nicht durch Destillation trennbar. Die Zusammensetzung in der Flüssigphase ist die Gleiche wie die in der Gasphase.

zwar Solusolv S-2075 der Firma Solutia Inc. sowie Polyethylenglykol PEG400 mit einer mittleren Molekülmasse von 400 g/mol.

Zunächst wurde die Schlicker Rezeptur für die Herstellung einer gasdichten Funktionsschicht optimiert. Dafür wurden die Zugabemengen der verschiedenen organischen Zusätze wie Lösungsmittel, Binder, u.a. variiert und an die Eigenschaften des LWO5,4#F-Pulvers angepasst. Das Ziel dieser Anpassung war der Abguss einer nach dem Trocknen rissfreien Grünfolie mit einem möglichst niedrigen Organikanteil.

Die Herstellung der Schlicker erfolgte nach dem in Abb. 24 gezeigten Ablaufschema. Die Komponenten wurden in Weithalstöpfe gegeben und in einem Planetary-Vacuum-Mixer ARV310CE der Firma Thinky gemischt. Nach der Zugabe und dem Untermischen des Binders PVB-98 wurde der Schlicker für eine Stunde ruhen gelassen, damit sich der Binder vollständig lösen konnte. Im Anschluss an den letzten Mischvorgang wurde der Schlicker abgesiebt, um die Mahlkugeln und eventuell vorhandene Agglomerate zu entfernen. Schließlich wurde der Schlicker nach einer Ruhephase von mindestens 12 h entgast, um noch enthaltene Luftblasen zu entfernen und direkt im Anschluss daran abgegossen.

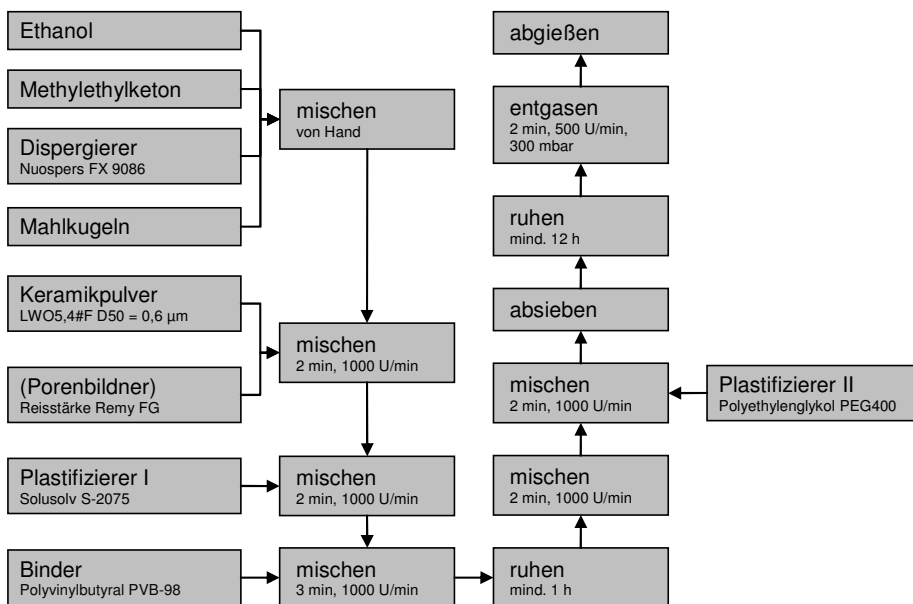


Abb. 24 Schlickerherstellung der beim Folienguss eingesetzten LWO-Schlicker; Die Zugabe des Porenbildners erfolgte nur bei der Herstellung des Substratschlickers.

Die hergestellten Schlicker wurden zunächst mit Rakelspaltweiten von 100 µm und 500 µm abgegossen. Die größere Dicke war notwendig, um die Funktionsschicht alleine untersuchen zu können. Nach dem Abgießen trocknete der Gießschlicker und bildete eine flexible Grünfolie. Aus den hergestellten Grünfolien wurden mit Hilfe von Henkellocheisen Proben mit einem Durchmesser von

28 mm ausgestanzt. Diese wurden auf Sinterunterlagen aus MgO gelegt und dann bei 1500 °C für 12 h gesintert (Heizrate: 2 K/min).

Substrat

Der nächste Schritt war die Anpassung der Zugabemengen der organischen Zusätze für die Schlickerrezepitur des porösen Substrates. Der Gießschlicker für das Substrat bestand aus den gleichen Komponenten wie der Gießschlicker für die Funktionsschicht. Zusätzlich wurde jedoch ein organischer Porenbildner zugegeben. Durch die damit in den Schlicker eingebrachte zusätzlich zu benetzende Oberfläche musste der Organikanteil im Bezug auf die LWO-Pulvermenge gegenüber dem Schlicker für die Funktionsschicht deutlich erhöht werden, um nach dem Trocknen rissfreie Grünfolien zu erhalten. Der Porenbildner wurde bei der anschließenden Temperaturbehandlung wieder ausgebrannt und sorgte so für die Porosität und damit für eine gute Gasdurchlässigkeit des Substrats. Als Porenbildner wurde Reisstärke (Remy FG der Firma Remy) verwendet. Diese lag zur besseren Verarbeitung als Granulat vor, welches bei der Dispergierung des Schlickers aufgebrochen wurde. Es wurden nacheinander Ansätze mit 15 Gew.-%, 20 Gew.-% und 25 Gew.-% Reisstärke hergestellt. Die hergestellten Gießschlicker wurden jeweils mit einer Rakelspaltweite von 1000 µm abgegossen, und aus den entstandenen Grünfolien wurden Proben mit einem Durchmesser von 28 mm ausgestanzt. Anschließend wurden die Proben auf Sinterunterlagen aus MgO bei 1500 °C für 12 h gesintert. Die Heizrate betrug 0,5 K/min bis 600 °C und anschließend 2 K/min bis 1500 °C.

Schichtverbund aus Funktionsschicht und Substrat

Nach der Anpassung der Schlickerrezepaturen für Funktionsschicht und Substrat und den Untersuchungen an den einzelnen Schichten wurde eine asymmetrische Membran, also ein Schichtverbund aus Funktionsschicht und Substrat abgegossen. Der dazu verwendete Substratschlicker besaß einen Reisstärkegehalt von 25 Gew.-%.

Der Abguss erfolgte nach dem Prinzip des inversen Foliengusses (s. Kap. 2.7). Dazu wurde zunächst der Gießschlicker für die dünne Funktionsschicht mit einer Rakelspaltweite von 100 µm auf die beschichtete Polymerfolie abgegossen. Nach dem Trocknen wurde im Anschluss der Gießschlicker für das poröse Substrat mit einer Rakelspaltweite von 1030 µm direkt auf die hergestellte Funktionsschicht aufgegossen. Aus dem so hergestellten Grünfolienverbund wurden wiederum Proben mit einem Durchmesser von 20 mm sowie 28 mm ausgestanzt, die anschließend auf Sinterunterlagen aus MgO gesintert wurden. Die Sintertemperatur betrug dabei 1400 °C bzw. 1500 °C, die Haltezeit 3 h bzw. 12 h und die Heizrate 0,5 K/min bis 600 °C und anschließend 2 K/min bis zur Endtemperatur. Die Proben wurden zur Sinterung teilweise mit der Substratseite und teilweise mit der Funktionsschichtseite auf die Sinterunterlage gelegt.

3.2. Charakterisierungsmethoden

3.2.1. Phasenzusammensetzungen: Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Phasenzusammensetzungen der hergestellten Pulver wurden über die Röntgendiffraktometrie (kurz XRD) bestimmt. Hierzu wurden die Pulverproben mit monochromatischer Cu-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ bestrahlt. Aus der Wechselwirkung von Röntgenstrahl und Probe wurde die Phasenzusammensetzung der Probe ermittelt.

Die einfallende Röntgenstrahlung wird dabei an den Atomen des Kristallgitters der Probe gebeugt. Bei Erfüllung der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 42) kommt es zu konstruktiver Interferenz und die Röntgenstrahlung wird reflektiert [BORC93].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (42)$$

Konstruktive Interferenz und damit maximale Verstärkung der reflektierten Strahlung entsteht, wenn der Gangunterschied zweier Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge λ , die an zwei Netzebenen mit dem Abstand d unter dem Winkel θ reflektiert werden, einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ entspricht. Die entstehenden Reflexmuster in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ und dem Abstand der Atome im Kristallgitter sind dabei abhängig vom vorliegenden Kristallgitter. Durch den Abgleich mit Referenzen in einer Datenbank lassen sich die entstehenden Reflexmuster bestimmten Kristallphasen zuordnen [BORC93].

Die Untersuchung der Proben wurde mit einem Röntgendiffraktometer D4 mit Bragg-Bretano-Anordnung der Firma Bruker AXS GmbH durchgeführt. Der untersuchte Bereich lag zwischen $20^\circ 2\theta$ und $80^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ 2\theta$.

3.2.2. Chemische Zusammensetzung: ICP-OES

Die chemische Zusammensetzung der nasschemisch hergestellten Pulverproben wurde nach der Calcinierung bei 900°C mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) [NÖLT02] bestimmt.

Dabei wurden jeweils 10 mg bis 50 mg Pulver in 3 ml Salzsäure (HCl) oder Salpetersäure (HNO $_3$) und 3 ml Wasserstoffperoxid (H $_2$ O $_2$) aufgelöst und die entstandene Lösung in ein induktiv erzeugtes Argonplasma eingedüst. Hier nehmen die einzelnen Atome Energie auf, werden angeregt und fallen unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung wieder in ihren Grundzustand zurück. Das emittierte Spektrum wird zusammen mit den einzelnen Strahlungsintensitäten im Spektrometer erfasst. Durch die Identifizierung der Spektrallinien des Strahlungsspektrums lassen sich die in der Probe enthaltenen Elemente bestimmen, durch die dazugehörigen Strahlungsintensitäten ihre Mengenanteile. Der experimentelle Fehler liegt für Hauptelemente bei 1 % bis 3 %, bei Spurenelementen bei bis zu 30 %. Die Messungen wurden im Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-3) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Es wurde ein IRIS-Messsystem der Firma TJA verwendet.

3.2.3. Stabilitätsuntersuchungen

Zur Untersuchung der chemischen Stabilität von LWO in kraftwerksähnlichen Bedingungen wurde bei 1550 °C gesintertes LWO_{5,4}F-Pulver in unterschiedlichen Atmosphären ausgelagert. Zum einen wurde das Pulver einer Atmosphäre aus 10 % CO₂ und 90 % CH₄ in Form eines kontinuierlichen Gasstroms von 50 ml/min bei 700 °C sowie 800 °C für 72 h ausgesetzt. Der Gasstrom wurde dabei einmal trocken verwendet und einmal bei Raumtemperatur befeuchtet, was einem Feuchtegehalt von 2,5 Vol.-% entspricht.

Außerdem wurde das Pulver bei 500 °C und 30 bar für 72 h in einer Atmosphäre aus 115 ppm H₂S, 1,36 % Ar, 4,43 % CO₂, 2,12 % CO und 92,09 % H₂ in Form eines kontinuierlichen Gasstroms von 50 ml/min ausgelagert.

Weiterhin wurden bei 1500 °C für 12 h gesinterte Bulkproben einer Atmosphäre aus 1000 ppm COS, 100 ppm HCN, 4 % CO₂, 46 % CO, 46 % H₂ und 4 % H₂O bei 35 bar ausgesetzt. Unter einem kontinuierlichen Gasstrom wurden die Proben für 24 h bei 200 °C, für 24 h bei 160 °C und schließlich für 24 h bei 400 °C gehalten.

Die Materialien wurden durch röntgendiffraktometrische Messungen vor und nach der Auslagerung auf Änderungen in der Phasenzusammensetzung untersucht.

3.2.4. Bestimmung der Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde über die Physisorption von Gasmolekülen an der Partikeloberfläche ermittelt. Als Messgas wurde Stickstoff über die Probe geleitet und lagerte sich auf der Pulveroberfläche an. Aus der adsorbierten Gasmenge ließ sich nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [BRUN38] die spezifische Oberfläche berechnen. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde ein AreaMeter der Firma Ströhlein verwendet.

3.2.5. Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der Pulver wurde über das Prinzip der Laserbeugung bestimmt. Hierbei macht man es sich zunutze, dass Laserstrahlen an unterschiedlich großen Partikeln unterschiedlich stark gebeugt werden. Die Ablenkung ist dabei umso größer, je kleiner der Partikeldurchmesser ist. Für die Messung wurde das Pulver in Ethanol dispergiert und in den Strahlengang des Lasers eingebracht. Die entstehenden Beugungsmuster und -intensitäten wurden detektiert und unter der Annahme sphärischer Partikel ausgewertet. Als Ergebnis erhält man den prozentualen Anteil der einzelnen Größenfraktionen des Pulvers. Eine häufig verwendete Größe ist der mittlere Partikeldurchmesser D₅₀. Dieser gibt die Partikelgröße an, bei der 50 Vol.-% des Pulvers kleiner und 50 Vol.-% größer sind. Zur Messung wurde ein Laser-Streulichtspektrometer LA-950 der Firma Retsch GmbH verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Single-Range-Gerät, das heißt, man kann Proben mit Partikelgrößen von 0,01 µm bis 3000 µm messen, ohne den Messbereich am Gerät umstellen zu müssen.

Die über den nasschemischen Syntheseweg hergestellten Pulver waren allerdings sehr fein und neigten zu einer starken Agglomeration. Dadurch wurden bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

über Laserbeugung nur die sich bildenden Agglomerate vermessen. Bei diesen Pulvern wurde die mittlere Partikelgröße stattdessen aus Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM, Kap. 3.2.6) bestimmt.

3.2.6. Mikrostrukturelle Charakterisierung: REM, EDX, TEM

REM / EDX

Für die Untersuchung der Bulkproben mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden Querschliffe der gesinterten Probekörper verwendet. Dafür wurden die Proben in ein Zweikomponentenharz aus Araldit DBF und dem Härter Aradur HY 951 eingebettet. Nach dem Aushärten des Harzes wurden die Proben geschliffen und poliert. Anschließend wurden sie zur elektrischen Kontaktierung mit Platin besputtert.

Die auf diese Weise vorbereiteten Proben wurden mit der Rasterelektronenmikroskopie als Verfahren zur optischen Analyse von Oberflächen untersucht. Dabei liegen die Vergrößerungen im Bereich von 10fach bis zu 300.000fach [SCHM94].

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Oberfläche der Probe im Hochvakuum mit einem gerichteten Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert. Die auftreffenden Elektronen treten in Wechselwirkung mit den Atomen an der Oberfläche der Probe und erzeugen Rückstreuелектронен, Sekundärelektronen sowie Röntgenstrahlung. Diese verschiedenen Strahlungen lassen sich unter Nutzung unterschiedlicher Detektoren zur Auswertung verschiedener Eigenschaften der Probe verwenden.

Mit Hilfe der Sekundärelektronen wird die Topographie der Proben dargestellt, was besonders für Bruchflächen und Pulvermorphologien, aber auch für die Darstellung von Porositäten interessant ist.

Die Rückstreuелектронен werden verwendet, um den Materialkontrast der Probe darzustellen. Da schwere Elemente (mit einer hohen Ordnungszahl) mehr Elektronen zurückstreuen als leichte Elemente (mit niedriger Ordnungszahl), werden Bereiche, die vorwiegend aus schweren Elementen bestehen, im Bild heller dargestellt als solche aus vorwiegend leichten Elementen. Dieser Modus wird verwendet, um Zweitphasen im Gefüge oder Porositäten nachzuweisen.

Zur Bestimmung der quantitativen Elementzusammensetzung einzelner Probenbereiche wird die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet. Die Wellenlängen der entstehenden Röntgenquanten sind charakteristisch und lassen sich den einzelnen Elementen eindeutig zuordnen. Das Verhältnis der Signalintensitäten ermöglicht die quantitative Bestimmung der Elementgehalte innerhalb einer Probe. Zur Kalibrierung wurden interne Standards eingesetzt.

Für Aufnahmen des Materialkontrasts bei mittleren Vergrößerungen wurde ein Tisch-REM Phenom der Firma FEI verwendet. Weitergehende Untersuchungen wurden mit einem Ultra55 der Firma Carl Zeiss durchgeführt, das eine maximale Auflösung von 2 nm besitzt.

TEM

Für Aufnahmen mit einer noch höheren Auflösung wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt. Bei dieser Methode wird eine Probe, die entsprechend dünn sein muss, im Vakuum von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Die Elektronen werden an den Atomen der Probe gestreut, wobei die Streuung umso stärker ist, je dicker die Probe und je höher die Ordnungszahl des Atoms ist. Mit dem TEM lassen sich Informationen zur Dichte, Orientierung und Ordnungszahl der Atome sowie zu Netzebenen, Korngrenzen oder Defekten wie Versetzungen der Kristallstruktur gewinnen [REIM97].

Die TEM-Untersuchungen wurden am Ernst-Ruska-Centrum (ER-C) für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen (ansässig auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich) durchgeführt. Es wurde ein Transmissionselektronenmikroskop Tecnai G2 F20 der Firma FEI verwendet.

Als Proben für die TEM-Untersuchungen wurden dünne Lamellen verwendet. Diese wurden mittels Focused-Ion Beam (FIB) hergestellt. Dabei wird mit einem Gallium-Ionenstrahl eine Lamelle aus der Probe herausgelöst. Diese wird am Probenhalter befestigt und anschließend weiter gedünnt, bis sie durchlässig für Elektronen ist. Für die Probenpräparation wurden ein Helios Nanolab 400s der Firma FEI sowie ein RES-120 der Firma Bal-Tec verwendet.

3.2.7. Dilatometrie: Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von LWO und damit dessen Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit Hilfe der Dilatometrie bestimmt. Hierzu wurde ein Stäbchen mit planparallelen Stirnflächen mit einer Heizrate von 3 K/min erhitzt. Über einen Stempel, der auf eine der Stirnflächen der Probe drückt, wird die Längenänderung der Probe an einen induktiven Wegaufnehmer übertragen. Nach Abzug der Eigendehnung des Stempels lässt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient α der Probe berechnen.

Man unterscheidet hierbei den differentiellen und den technischen Ausdehnungskoeffizienten. Beim differentiellen Ausdehnungskoeffizienten wird α durch Integration von dl/dT bestimmt [CZIC06].

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \int \frac{dl}{dT} \quad (43)$$

Beim technischen Ausdehnungskoeffizienten dagegen bestimmt man α , indem man die Ausgangslänge l_0 sowie die Ausgangstemperatur T_0 jeweils von der aktuellen Länge bzw. Temperatur subtrahiert [CZIC06].

$$\alpha = \frac{l(T) - l_0}{l_0 \cdot (T - T_0)} \quad (44)$$

In dieser Arbeit wurde der technische Ausdehnungskoeffizient nach Gleichung 44 bestimmt. Dazu wurde ein Dilatometer DIL 402 C der Firma Netzsch verwendet, dass mit einem Saphir-Einkristall kalibriert wurde. Die verwendeten Proben besaßen die Abmessung $25 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$. Der Messbereich lag bei 30 °C bis 1200 °C. Als T_0 wurden 303 K (= 30 °C) eingesetzt.

3.2.8. Sinterverhalten

Das Sinterverhalten der über Festkörperreaktion sowie der über den nasschemischen Syntheseweg hergestellten Pulver wurde ebenso wie der thermische Ausdehnungskoeffizient mit Hilfe des Dilatometers DIL 402 C der Firma Netzsch bestimmt. Die Probekörper waren in diesem Fall runde Presslinge mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von etwa 6 mm bis 8 mm. Die Proben wurden mit 2 K/min bis auf 1400 °C bzw. 1500 °C aufgeheizt, für 6 h bei der Temperatur gehalten und anschließend mit 2 K/min wieder bis Raumtemperatur abgekühlt.

Das Sinterverhalten der über das Foliengießen hergestellten Grünfolien wurde mit einem Dilatometer Setsys 16/18 der Firma SetAram mit senkrechtem Wegaufnehmer bestimmt. Zur Herstellung der Probekörper wurden aus der jeweiligen Grünfolie zwei Stücke mit den Maßen 8 x 10 mm² ausgeschnitten, die eingekerbt und kreuzförmig ineinander gesteckt wurden (Abb. 25). Damit war es möglich, die Proben stehend zu vermessen, ohne dass es zu einer Durchbiegung der Proben kam. Dieses Verfahren zur Probekörperherstellung wurde zunächst von R. Mücke [MÜCK08] eingesetzt.

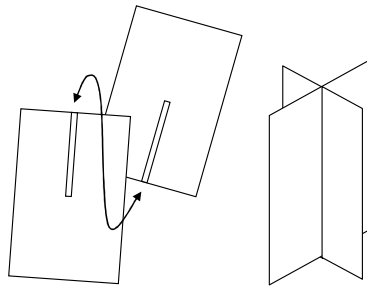


Abb. 25 Probekörperherstellung zur Messung des Sinterverhaltens von foliengegossenen LWO-Proben.

3.2.9. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Die elektrische Gesamtleitfähigkeit der hergestellten Materialien wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und der Atmosphäre an uniaxial gepressten und bei 1500 °C gesinterten Bulkproben bestimmt. Zunächst wurden die Probendicke und der Probenradius der Probe ermittelt. Danach wurden beide Seiten der Probe mit Platinelektroden kontaktiert (Abb. 26).

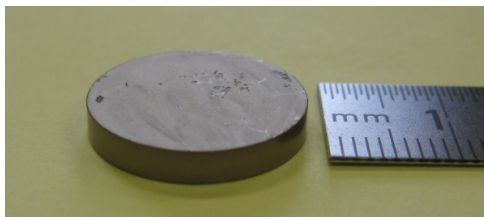


Abb. 26 Probe mit eingebrannten Platinelektroden für die Leitfähigkeitsmessung.

Dafür wurde Platinpaste der Firma Ferro GmbH mit Hilfe eines Pinsels auf beide Oberflächen aufgetragen und auf einer Heizplatte getrocknet. Anschließend wurde die Platinpaste im Ofen bei 1000 °C sowie bei 1200 °C für jeweils 2 h eingebrannt.

Die so kontaktierte Probe wurde mit Hilfe von Platin-Netzelektroden sowie Platin-Drähten angeschlossen. Dann wurde sie in einen Probenhalter ProboStatTM der Firma NorEcs AS eingesetzt (Abb. 27). Dieser bestand aus einem langen Rohr aus Al₂O₃, auf dem die Probe auflag. Die Platin-Netzelektroden wurden mittels Federkraft auf die Probenoberflächen gepresst. Durch zwei Rohre aus Al₂O₃ bzw. Quarzglas wurden beide Seiten der Probe mit dem gewählten Gas beströmt. Der gesamte Aufbau wurde durch ein weiteres Al₂O₃-Rohr eingehaust und in einem Ofen der Firma Elite Thermal Systems auf die gewünschte Temperatur gebracht.

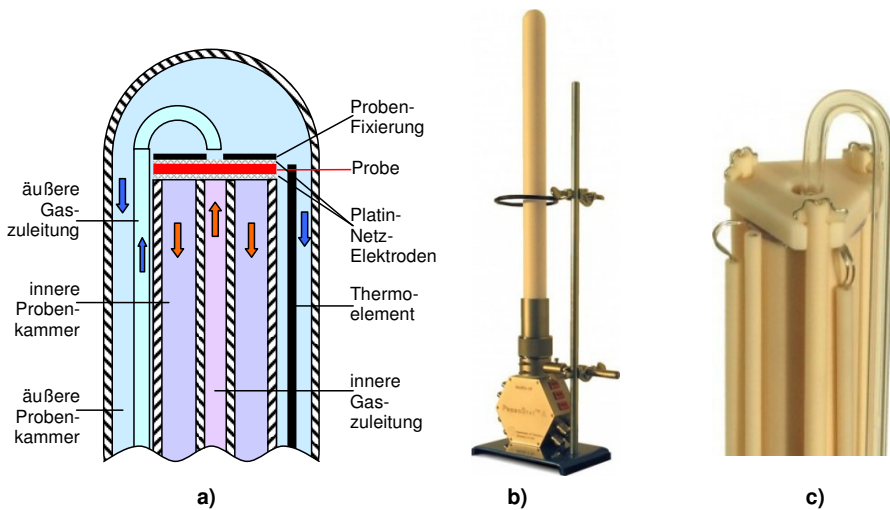


Abb. 27 Probenhalter ProboStatTM von NorEcs AS: a) Querschnitt, b) geschlossener Probenhalter, c) oberer Abschnitt des geöffneten Probenhalters; b), c) [NORE13].

Zur Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit wurde an die Probe ein Strom I angelegt. Dieser verursachte einen Spannungsabfall U , der gemessen wurde. Durch Einbeziehung der Probengeometrie ließ sich daraus die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ des Materials berechnen (Gleichung 45).

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{h}{A} \quad [\text{S/cm}] \quad (45)$$

Der Abstand der Elektroden entspricht bei dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau der Probendicke h . Die Probenfläche A ergibt sich aus dem Radius r der Probe.

Die Leitfähigkeit wurde als AC-Leitfähigkeit mit einem Alpha-A Frequenz-Analysator der Firma Novocontrol Technologies GmbH bei einer festen Frequenz von 11,9 kHz bestimmt. Die Messung wurde in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit 7,5 K/min auf 900 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 11 h unter der gewünschten Atmosphäre gehalten,

um ein Gleichgewicht einzustellen. Anschließend wurde die Leitfähigkeit alle 50 K bis hinunter auf 300 °C bestimmt. Dabei wurden keine weiteren Haltezeiten verwendet.

Die Probe wurde während der gesamten Halte- und Messzeit von beiden Seiten mit Gas der gewünschten Atmosphäre angeströmt. Jede Probe wurde nacheinander in bis zu sechs unterschiedlichen Atmosphären vermessen, und zwar in synthetischer Luft, in Argon und in einem Gemisch aus Argon und 4 Vol.-% Wasserstoff (genannt Ar/H₂). Jedes dieser Gase wurde einmal feucht und einmal trocken als Messgas eingesetzt. Zum Trocknen wurde das Gas durch ein Molsieb geleitet. Zum Befeuchten des Gases wurde dieses bei Raumtemperatur durch ein Reservoir mit flüssigem Wasser geleitet, wobei es Feuchtigkeit von etwa 2,5 Vol.-% H₂O aufnimmt.

3.2.10. Wasserstofffluss

Die Messung des Wasserstoffflusses durch ausgewählte Materialien erfolgte am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in Valencia, Spanien.

Hierfür wurden gasdichte Membranen mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 760 µm bis 900 µm verwendet. Diese wurden beidseitig mit einer 20 µm-dicken Schicht aus siebgedruckter Platinpaste versehen, um die Oberflächenaktivität der Materialien zu erhöhen. Dies ist notwendig, um sicher zu sein, dass wirklich die Diffusion durch die Membran und nicht der Ein- und Ausbau des Wasserstoffs in das Kristallgitter der geschwindigkeitslimitierende Schritt des Wasserstofftransports ist.

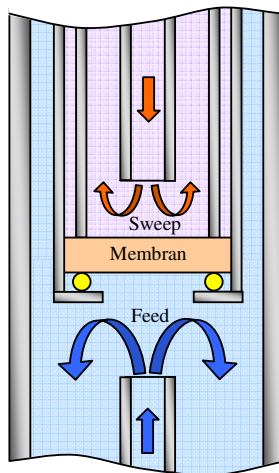


Abb. 28 Aufbau des Rezipienten zur Wasserstoffflussmessung. (Die gelben Punkte kennzeichnen den Goldring, der zur Abdichtung verwendet wird.)

Die Messapparatur bestand aus einem Quarzglasrezipienten, in den die zu messende Membran eingebaut wurde (Abb. 28). Diese teilte damit den Rezipienten in zwei Gasräume. Die Dichtung erfolgte mit Goldringen, die bei 1000 °C mit Hilfe von Federkraft angepasst wurden. Die beiden Seiten der Membran wurden jeweils mit einem Gasstrom angeströmt, die eine Seite mit dem

Feedgasstrom, bestehend aus einem Gemisch aus Wasserstoff und Helium, und die andere Seite mit dem Sweepgasstrom aus Argon. Die Flüsse betrugen auf der Feedseite 100 ml/min und auf der Sweepseite 150 ml/min. Kontrolliert wurden sie mit Massenflussreglern. Der durch die Membran transportierte Wasserstoff wurde mit dem Sweepgasstrom abtransportiert und anschließend im angeschlossenen Gaschromatographen detektiert. Der verwendete Gaschromatograph war ein Micro GC CP-4900 der Firma Varian mit einem Molsieb 5A, einer Pora Plot Q Glaskapillare und einem CP-Sil-Modul.

Der Gaschromatograph wurde vor den Messungen mit drei Kalibriergasen kalibriert.

Der Wasserstofffluss j_{H_2} durch die Membran berechnet sich unter Annahme idealer Gase aus der Wasserstoffkonzentration im Sweepgasstrom $c(H_{2\text{sweep}})$, der Sweepstromrate F_{sweep} sowie der Membranfläche A (Gleichung 46) [ESCO11].

$$j_{H_2} = c(H_{2\text{sweep}}) \cdot \frac{F_{\text{sweep}}}{A} \quad (46)$$

Außer dem Wasserstoffgehalt wurde zusätzlich noch der Heliumgehalt im Argon detektiert. Dieser diente als Tracer, um Leckagen an der Dichtung oder der Membran aufzudecken. Die Dichtung des Systems galt nach den Messvorschriften von UPV-CSIC als gut, wenn die Heliumkonzentration im Sweepgasstrom kleiner war als 5 % der Wasserstoffkonzentration. Die Messungen wurden nach einer Stabilisierungszeit von 30 min je Temperatur durchgeführt, und jede Messung wurde zur Minimierung des Messfehlers dreimal wiederholt.

Der Wasserstofffluss als Funktion der Temperatur wurde zum einen in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks auf der Feedseite bestimmt. Als Feedgas wurden hierfür Gasgemische aus Helium und Wasserstoff verwendet, mit Wasserstoffgehalten von 5 %, 20 %, 50 % und 80 %. Zum anderen wurde er in Abhängigkeit des Feuchtegehaltes der Gase gemessen. Dafür wurden vier Konfigurationen ausgewählt (Abb. 29). Zum Befeuchten wurden die Gase bei Raumtemperatur durch Wasser geleitet, was zu einem Feuchtegehalt von etwa 2,5 Vol.-% H_2O im Gasstrom führt.

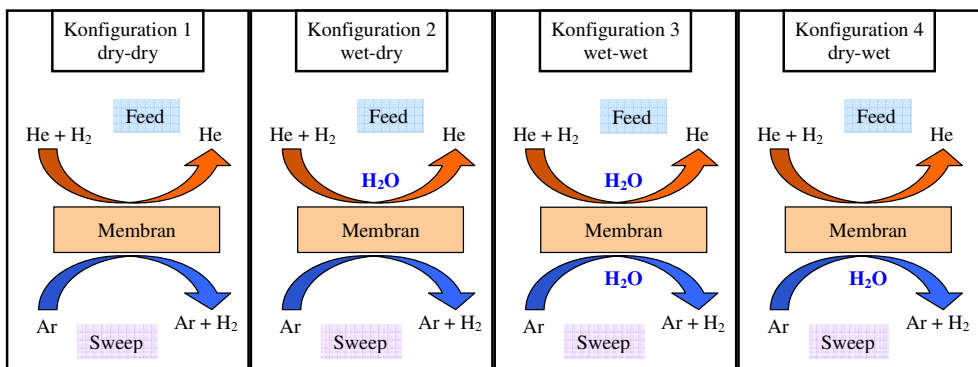


Abb. 29 Die bei der Wasserstoffflussmessung eingestellten Messkonfigurationen.

3.2.11. Porosität

Die Porosität Φ der gesinterten Substrate für die asymmetrischen Membranen wurde optisch bestimmt. Dazu wurden Bilder von polierten Querschliffen mit dem REM aufgenommen und anschließend mit Hilfe der Software analySIS pro 5.0 der Firma Olympus Soft Imaging Solution GmbH ausgewertet. Dabei wird ein Schwellenwert gesetzt, der die Graustufen in zwei Bereiche teilt, von denen einer als weiß (Material) und der zweite als schwarz (Pore) angezeigt wird. Das Verhältnis des schwarzen Flächenanteils zur Gesamtfläche ergibt die Porosität der Probe. Zur Berechnung wurde jeweils der Mittelwert aus 12 Einzelbildern je Probe verwendet.

3.2.12. Spezifische Gasdurchlässigkeit

Das Substrat für eine asymmetrische Membran benötigt eine hohe Gasdurchlässigkeit, um einen guten Gasaustausch zu gewährleisten. Die spezifische Gasdurchlässigkeit D_s der hergestellten Substrate wurde in Anlehnung an DIN 51058 bestimmt. Dazu wird die Zeit t bestimmt, die ein definiertes Volumen V an Gas benötigt, um bei einer definierten Druckdifferenz Δp durch die poröse Probe zu strömen. Unter Einbeziehung der Probengeometrie (h : Probendicke, A : Probenfläche) lässt sich nach Gleichung 47 die spezifische Gasdurchlässigkeit D_s bestimmen. η_{Luft} ist dabei die dynamische Viskosität der Luft und wird bei Raumtemperatur mit $\eta_{\text{Luft}} = 1,827 \cdot 10^{-5}$ Pa·s angenommen.

$$D_s = \frac{\eta_{\text{Luft}} \cdot h \cdot V}{A \cdot \Delta p \cdot t} \quad (47)$$

Für die Bestimmung der spezifischen Gasdurchlässigkeit D_s wurde ein Gasdurchlässigkeitsprüfapparat PDU der Firma Georg Fischer DISA GmbH verwendet. Hierbei wurde die Probe mit einem Durchmesser von etwa 20 mm mittels Silikondichtungen mit einem Innendurchmesser von 14,0 mm in einem Probenhalter gegen Leckagen abgedichtet und fixiert. Anschließend wurde mit einer Druckdifferenz von $\Delta p = 978,93$ Pa ein Volumen von $V = 1000 \text{ cm}^3$ Luft durch die Probe gepresst und die benötigte Zeit t ermittelt. Zur Mittelwertbildung wurden je Abguss zwei Proben verwendet und jede Probe fünfmal vermessen.

3.2.13. Leckraten-Bestimmung

Zur Bestimmung des Wasserstoffflusses durch die Membran sowie im späteren Einsatz als Gastrennmembran darf die Funktionsschicht einer asymmetrischen Membran keine Leckagen aufweisen. Um die Undichtigkeiten der Funktionsschicht quantitativ zu bestimmen, wurde ihre Leckrate ermittelt.

Dazu wurde die Probe mit der Funktionsschichtseite nach unten auf einem Probenhalter mit Silikondichtung eingespannt. Mit einer Turbomolekularpumpe wurde ein Unterdruck erzeugt, der die Probe an die Dichtung ansaugte. Auf der Seite mit Atmosphärendruck wurde Helium an der Membran vorbeigeströmt. Helium besitzt einen sehr kleinen atomaren Durchmesser, kleiner noch als Wasserstoff, und kann damit alle relevanten Leckagen durchströmen. Das Helium strömte also durch die herrschende Druckdifferenz von etwa 1000 mbar über die Fehlstellen der Probe auf die evakuierte

Seite der Probe. Hier ist ein Massenspektrometer angeschlossen, das den atomaren Teilchenstrom \dot{N} der He-Atome detektiert. Das Gasvolumen, das bei einer definierten Druckdifferenz in einer bestimmten Zeit durch die Leckagen strömt, bezeichnet die Leckrate Q_{Leck} (Gleichung 48). Normiert auf die Probenfläche ergibt sich die flächenspezifische Leckrate.

$$Q_{\text{Leck}} = \frac{d(V \cdot p)}{dt} = - \frac{\dot{N}}{N_A} \cdot R \cdot T \quad (48)$$

Die Leckraten wurden mit einem Massenspektrometer HLT260 der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH bestimmt. Um die Proben für die Flussmessungen einsetzen zu können, sollte die Leckrate kleiner sein als $Q_{\text{Leck}} = 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, besser aber noch kleiner als $Q_{\text{Leck}} = 10^{-5} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2.14. Krümmungsmessung

Durch die unterschiedlichen Sinterschwindungen von porösem Substrat und dichter Funktionsschicht kommt es bei der Sinterung der asymmetrischen Membran zu einer Verkrümmung der Probe, die bewertet werden muss. Dazu wurden Krümmungsmessungen an den runden Proben mit Durchmessern im Bereich von 15 mm durchgeführt.

Für die Krümmungsmessungen wurde ein Weißlichttopographiemessgerät verwendet. Dieses besteht aus einem höchst präzisen X-Y-Verfahrtisch, auf den die Probe aufgelegt wird, und einem Weißlicht-Messkopf. Die Probe wurde unter dem Messkopf verfahren und der Lichtstrahl tastete die Probe zeilenweise ab. Der Lichtstrahl wurde dabei von der Probe reflektiert und mit einer CCD-Kamera detektiert. Dann wurde der Abstand von Messkopf und Probenoberfläche für jeden einzelnen Messpunkt berechnet und der maximale Höhenunterschied zwischen Probenrand und Probenmitte, der die Verkrümmung angibt, bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Cyberscan CT300 der Firma Cyber Technologies durchgeführt. Der verwendete Messkopf war ein CHR 3000. Dieser bietet eine Auflösung in X-Y-Richtung von 12 μm und eine Höhenauflösung von 0,1 μm bei einer maximal erfassbaren Höhe von 3000 μm .

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Werkstoffcharakterisierung des unsubstituierten $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$

4.1.1. Einphasigkeitsbereich

Für die Bestimmung des Einphasigkeitsbereichs von $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (genannt LWO) wurden Pulver über die Festkörperreaktion mit La/W-Verhältnissen zwischen 4,8 und 6,0 hergestellt (Tabelle 5). Die hergestellten Pulver wurden in abgedeckten Platin-Tiegeln bei 1300 °C, 1400 °C sowie 1500 °C für jeweils 12 h gesintert. Anschließend wurden die gebildeten Kristallphasen mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Abb. 30 zeigt Beispiel-Röntgendiffraktogramme für einphasiges LWO sowie LWO mit Zweitphasenanteilen von La_2O_3 oder $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$.

Tabelle 5 La/W-Verhältnisse und Pulvernamen der über die Festkörperreaktion hergestellten LWO-Pulver.

La/W-Verhältnis	Pulvername	La/W-Verhältnis	Pulvername
4,8	LWO4,8#F	5,5	LWO5,5#F
5,0	LWO5,0#F	5,6	LWO5,6#F
5,2	LWO5,2#F	5,7	LWO5,7#F
5,3	LWO5,3#F	5,8	LWO5,8#F
5,4	LWO5,4#F	6,0	LWO6,0#F

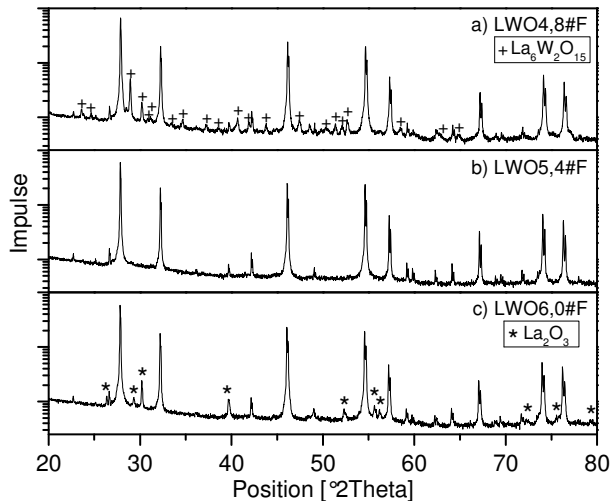


Abb. 30 Beispiele für Röntgendiffraktogramme: a) LWO + $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, b) einphasiges LWO, c) LWO + La_2O_3 .

Es zeigte sich, dass man einen Bereich von La/W-Verhältnissen findet, in dem sich einphasiges LWO bildet. Dieser war allerdings abhängig von der Sintertemperatur. Mit steigender Sintertemperatur verschob sich der Einphasigkeitsbereich zu höheren Lanthangehalten. Bei 1300 °C lag der Einphasigkeitsbereich zwischen 5,2 und 5,3, während er bei 1500 °C zwischen 5,3 und 5,5 lag (Abb. 31). Dies könnte auch daran liegen, dass das Lanthan bei höheren Sintertemperaturen beginnt abzdampfen und so das resultierende La/W-Verhältnis verschiebt.

Bei der Verwendung einer zu wolframreichen Ausgangsmischung entstand $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ als Zweitphase neben dem LWO, während bei zu viel Lanthan im Ausgangsmaterial neben dem LWO freies La_2O_3 vorlag.

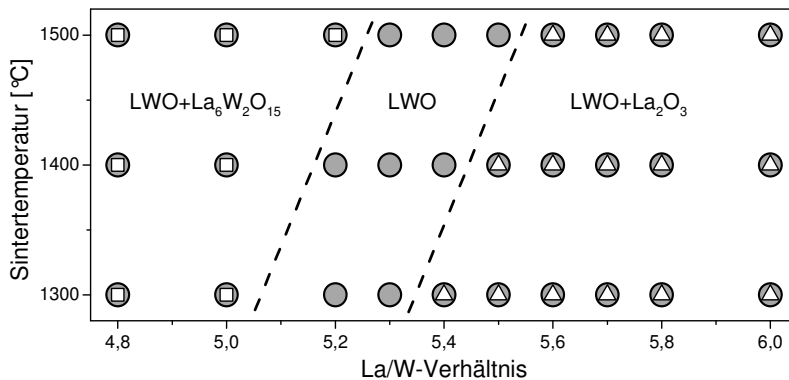


Abb. 31 Phasenausbildung der LWO-Pulver in Abhängigkeit des La/W-Verhältnisses und der Sintertemperatur (Heiz- und Kühlrate 2 K/min).

Magrasó et al. [MAGR09] haben ähnliche Experimente mit einer Sintertemperatur von 1500 °C nach Pulverherstellung über Gefriertrocknung durchgeführt. Sie fanden einen Einphasigkeitsbereich für La/W-Verhältnisse von 5,3 bis 5,7. Im Gegensatz zu ihren Ergebnissen war der in dieser Arbeit bestimmte Einphasigkeitsbereich bei dieser Sintertemperatur schmaler. LWO_{5,6} und LWO_{5,7} zeigten bei 1500 °C kleine Reflexe von La_2O_3 im Röntgendiffraktogramm.

Da für die Herstellung dichter Proben eine Sintertemperatur von über 1400 °C notwendig ist (s. Kap. 4.1.6), wurde für die Herstellung weiterer unsubstituierter LWO-Pulver ein La/W-Verhältnis von 5,4 gewählt. Ebenso wie über die Festkörperreaktion ließen sich mit diesem La/W-Verhältnis auch über den nasschemischen Syntheseweg bei Sintertemperaturen von 1400 °C und 1500 °C einphasige Proben herstellen. Für die substituierten LWO-Pulver wurde ebenfalls ein Ausgangs-La/W-Verhältnis von 5,4 verwendet.

Oben wurde gezeigt, dass der Bereich der La/W-Verhältnisse zur Herstellung von einphasigem LWO abhängig von der Sintertemperatur ist und für 1500 °C zwischen $\text{La/W} = 5,3$ und $\text{La/W} = 5,5$ liegt. Dieser Befund steht im Widerspruch zu den beiden Phasendiagrammen aus den 1970ern [IVAN70, YOSH76], die einphasiges LWO für ein La/W-Verhältnis von 6,0 bzw. 5,0 angaben. Allerdings weisen die Autoren vieler neuerer Veröffentlichungen darauf hin, dass einphasiges Material nur mit einem $\text{La/W-Verhältnis} < 6,0$ hergestellt werden kann. Schon Shimura et al. haben darauf

hingewiesen, dass das Lanthan unterstöchiometrisch vorliegen muss, und haben mit $\text{La/W} = 5,8$ gearbeitet [SHIM01]. Wie vorne erläutert, sprechen Magrasó et al. für $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ von einem Bereich von 5,3 bis 5,7 [MAGR09, ERDA12, MAGR12]. Die meisten Arbeitsgruppen haben Pulver mit La/W -Verhältnissen zwischen 5,4 und 5,6 synthetisiert [ROA11, SOLÍ11, HANC12a, HANC12b, GIL12, WEIR12]. Damit sind die La/W -Verhältnisse, die in vielen Arbeiten zur Herstellung von einphasigem LWO angenommen wurden, etwas größer als die in dieser Arbeit gefundenen. Es ist jedoch zu bedenken, dass die Kühlrate in dieser Arbeit mit 2 K/min relativ gering war. Eventuell kam es während der Abkühlung der Probe zu einer Entmischung, die bei schnellerem Abkühlen kinetisch blockiert wird. In der genannten Literatur sind keine Kühlraten angegeben.

Die Tatsache, dass einphasiges LWO nur mit La/W -Verhältnissen $< 6,0$ hergestellt werden kann, passt auch mit den neuesten Aussagen zur Kristallstruktur des LWO zusammen [MAGR12]. Danach besitzt die Einheitszelle des LWO ein La/W -Verhältnis zwischen 5,3 und 5,7. Gegenüber dem La/W -Verhältnis von 6,0 sind einige der Wolframionen auf Lanthanplätze substituiert, um die Kristallstruktur des LWO zu stabilisieren (s. Kap. 2.5).

Eine Fehlerquelle bei der Pulverherstellung über die Festkörperreaktion liegt im hygroskopischen Verhalten des La_2O_3 . Durch die Wasseraufnahme des Materials während der Umwandlung in Lanthanhydroxid $\text{La}(\text{OH})_3$ kann es zu Einwaagefehlern kommen, wenn das Material nicht vor der Einwaage vollständig getrocknet wurde. Außerdem kann ein Teil des WO_3 aus dem Pulvergemisch abdampfen, bevor die Reaktion zwischen La_2O_3 und WO_3 stattgefunden hat und das Wolfram in das Kristallgitter eingebaut wurde. Das Lanthan hingegen kann bei höheren Sintertemperaturen beginnen abzudampfen. In allen Fällen kommt es zu einer Verfälschung des angestrebten La/W -Verhältnisses.

4.1.2. Fremdphasen

Bei zu viel Lanthan oder Wolfram im Kristallgitter bildet sich bei der Phasenausbildung neben LWO als Zweitphase La_2O_3 oder $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$. Diese Phasen sind beide kritisch, wenn es um die Herstellung dichter keramischer Membranen geht.

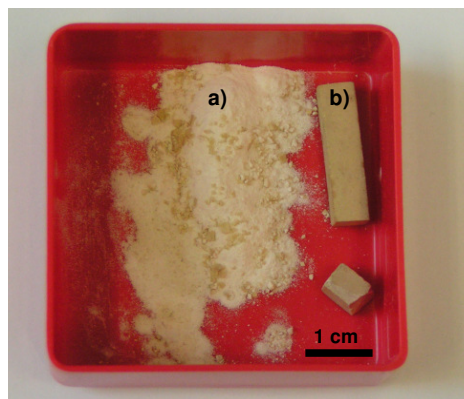


Abb. 32 Gesinterte LWO-Proben nach einem Tag Lagerung an der Luft: a) $\text{LWO}_{6,0}\text{F}$ mit Zweitphase La_2O_3 , b) einphasiges $\text{LWO}_{5,4}\text{F}$.

Wie in Kap. 3.1.1 bereits erwähnt, ist Lanthanoxid La_2O_3 sehr hygroskopisch und wandelt sich unter Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft in Lanthanhydroxid $\text{La}(\text{OH})_3$ um. Die Umwandlung ist mit einer Volumenexpansion von etwa 72 % verbunden. Die Druckkräfte, die bei dieser Volumenexpansion entstehen, sind so groß, dass es bei Vorhandensein von freiem La_2O_3 in gesinterten LWO-Proben bereits nach einigen Stunden zur Pulverisierung der Proben kommen kann (Abb. 32).

Die Kristallphase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ besitzt abhängig von der Temperatur mehrere Kristallmodifikationen. Während mehrere Autorengruppen in älteren Veröffentlichungen [IVAN70, YOSH76, CHAM10] von drei Modifikationen sprechen, wurden im Zusammenhang mit dieser Arbeit vier verschiedene Modifikationen gefunden [IVAN12]. Diese besitzen alle eine orthorhombische Kristallstruktur, jedoch mit unterschiedlichen Symmetrien und unterschiedlich großen Elementarzellen (Tabelle 6). Die Umwandlungstemperaturen zwischen den einzelnen Modifikationen liegen im Bereich zwischen 150 °C und 400 °C, zwischen 600 °C und 650 °C sowie zwischen 800 °C und 900 °C. Über die Auswertung der Reflexverschiebungen bei den Hochtemperatur-XRD-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurde deutlich, dass jede dieser Kristallmodifikationen einen anderen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Außerdem sind die Ausdehnungen anisotrop in den unterschiedlichen Orientierungen der Elementarzelle (Tabelle 6). Dadurch kommt es zu internen Spannungen im Kristallgefüge und damit unweigerlich zu Rissen im Mikrogefüge. Da die Rissbildung ihre Ursache in den Modifikationsumwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur und den anisotropen thermischen Ausdehnungen hat, lässt sie sich auch nicht durch sehr langsame Heizraten verhindern.

Das heißt, dass das Vorhandensein von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ in einer LWO-Probe immer zu einer Rissbildung im Bereich der Zweitphase führt (Abb. 33), die die Herstellung dichter Membranen verhindert.

Tabelle 6 Eigenschaften der Kristallmodifikationen von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, ermittelt über HT-XRD. (Die angegebenen Gitterparameter beziehen sich auf die unterstrichenen Temperaturen.)

		Modifikation 1	Modifikation 2	Modifikation 3	Modifikation 4
Temperaturbereich		<u>25</u> – 150 °C	<u>400</u> – 600 °C	650 (<u>700</u>) – 800 °C	900 (<u>950</u>) – 1100 °C
Kristallklasse		orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe		C2221	C2221	F222	C2221
Gitter- para- meter	a_{T0} [Å]	17.881(2)	17.927(2)	25.441(1)	12.642(1)
	b_{T0} [Å]	25.483(3)	25.375(1)	18.251(1)	9.219(1)
	c_{T0} [Å]	35.665(4)	35.817(2)	11.766(1)	5.992(1)
therm. Aus- dehn. koeff.	α_a [10^{-6} K^{-1}]	5.0	17.2(7)	-3.3(3)	-9.3(3)
	α_b [10^{-6} K^{-1}]	14.0	11.8(4)	18.6(3)	18.7(3)
	α_c [10^{-6} K^{-1}]	12.5	12.2(5)	46.0(3)	34.4(3)
	$\alpha_{\text{Durchschnitt}}$ [10^{-6} K^{-1}]	10.5	13.7	20.4	14.6

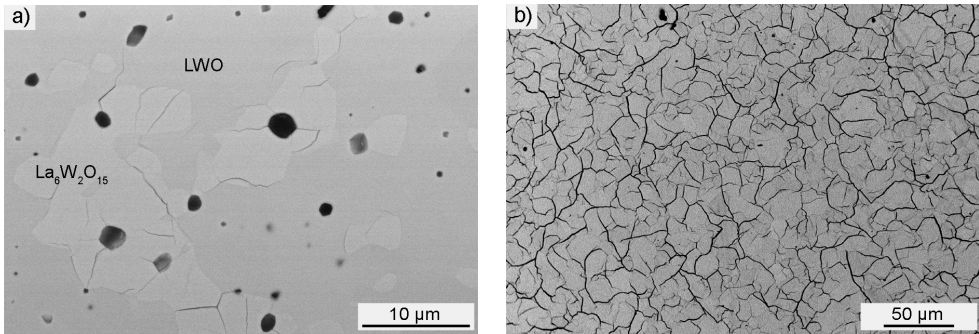


Abb. 33 REM-Aufnahme a) einer LWO-Probe mit enthaltener Zweitphase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$. Die Risse liegen alle im hellen Bereich, der die Phase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ darstellt; b) einer $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ -Probe; Probenherstellung über Festkörperreaktion.

Die chemische Stabilität von LWO in CO_2/CH_4 - oder wasserstoffhaltiger Atmosphäre wird durch vorhandene Anteile von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ nicht beeinträchtigt. Stabilitätsuntersuchungen an $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ unter den genannten Atmosphären bei erhöhter Temperatur ergaben keine Phasenumwandlungen oder Phasen Neubildungen im XRD (Abb. 34).

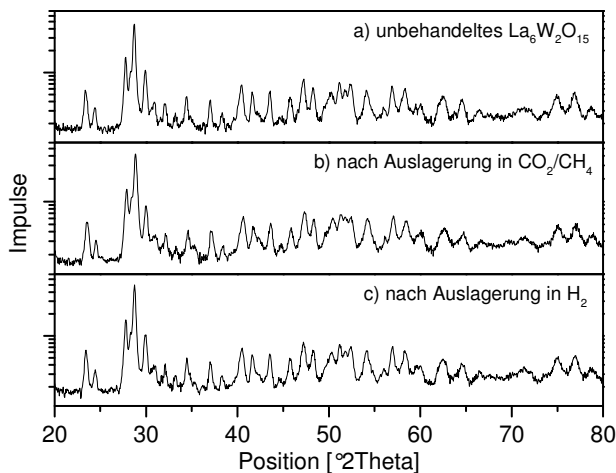


Abb. 34 Röntgendiffraktogramme von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ a) vor der Auslagerung, b) nach der Auslagerung bei 750 °C für 72 h unter feuchtem (2,5 % H_2O) 10 % CO_2 in CH_4 , c) nach der Auslagerung bei 900 °C für 55 h in feuchtem (2,5 % H_2O) Wasserstoff.

Der Vergleich der Gesamtleitfähigkeit von LWO und $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ in verschiedenen Atmosphären als Funktion der Temperatur ergab eine ähnliche Leitfähigkeit beider Materialien bei 900 °C. Im niedrigen Temperaturbereich (300 °C – 650 °C) liegt die Leitfähigkeit von LWO jedoch bis zu zwei Zehnerpotenzen höher als die von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (Abb. 35). Das heißt, dass Anteile von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ in LWO-Proben die elektrische Leitfähigkeit der Probe negativ beeinflussen.

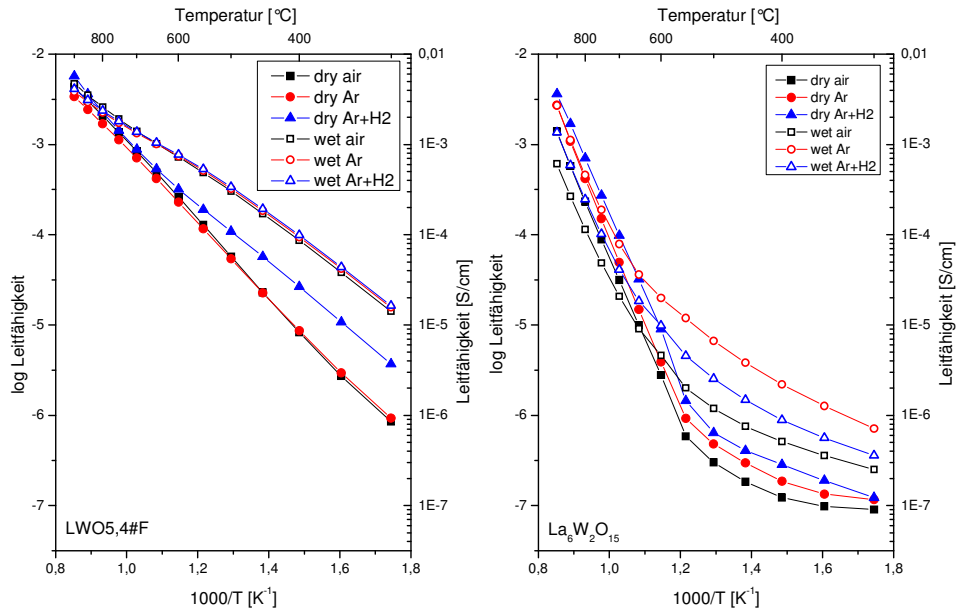


Abb. 35 Vergleich der Gesamtleitfähigkeiten von LWO5,4#F und $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ in Abhängigkeit von der Temperatur in unterschiedlichen Atmosphären.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass beide möglichen Nebenphasen bei der Herstellung von Gastrennmembranen aus LWO kritisch sind. Ein Auftreten einer zu großen Menge an La_2O_3 führt durch die Volumenexpansion bei der Umwandlung in $\text{La}(\text{OH})_3$ zu einer Zerstörung der Probe. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ -Anteile in der Probe reduzieren zum einen die Leitfähigkeit des Materials. Vor allem führen sie aber durch ihre anisotropen Ausdehnungskoeffizienten zu Rissbildungen und damit zu Leckagen in der Membran. Da dies gegenüber einer Zerstörung der Probe die weniger dramatische Folge ist, sollte das Ausgangsmaterial für die Membranherstellung eher am wolframreichen Rand des Einphasigkeitsbereichs liegen.

4.1.3. Stabilitätsuntersuchungen

Einphasiges LWO wurde auf seine chemische Stabilität unter kraftwerksähnlichen Bedingungen getestet. Für die Untersuchungen wurde bei 1550 °C gesintertes LWO5,4#F-Pulver verwendet. Die vorhandenen Kristallphasen wurden vor und nach der Auslagerung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt.

Sowohl bei der Versuchsreihe unter CO_2/CH_4 -haltiger Atmosphäre (10 % CO_2 , 90 % CH_4 feucht bzw. trocken bei 700 °C sowie 800 °C für 72 h) als auch bei der Auslagerung unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre (115 ppm H_2S , 1,36 % Ar, 4,43 % CO_2 , 2,12 % CO, 92,09 % H_2 bei 500 °C und 30 bar für 72 h) fanden sich nach der Auslagerung in den Diffraktogrammen keine Änderungen der Kristallphasen (Abb. 36).

Zusätzlich wurden bei 1500 °C für 12 h gesinterte Bulkproben aus LWO5,4#P, LWO-Mo20 und LWO-Re20 (Tabelle 9) unter kraftwerksähnlichen Bedingungen (1000 ppm COS, 100 ppm HCN, 4 % CO₂, 46 % CO, 46 % H₂, 4 % H₂O bei 35 bar und maximal 400 °C für 72 h) ausgelagert. Bei der anschließenden Analyse mittels Röntgendiffraktometrie fanden sich auch hier keine Änderungen der Kristallphasen (Abb. 37). Die Spuren an La₆W₂O₁₅ im LWO-Re20 waren schon vor der Auslagerung vorhanden (Tabelle 9 und Abb. 46).

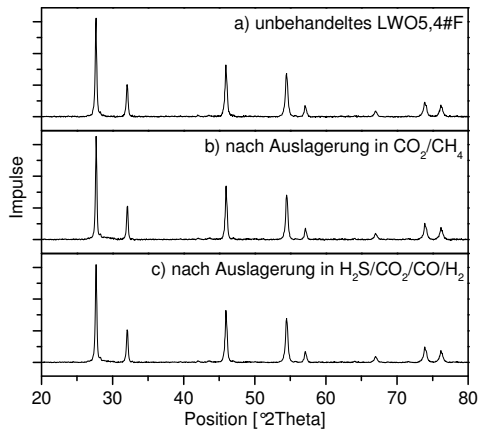


Abb. 36 Diffraktogramme von LWO5,4#F-Pulver
a) vor der Auslagerung, b) nach der Auslagerung in feuchtem (2,5 % H₂O) 10 % CO₂ und 90 % CH₄ bei 800 °C für 72 h, c) nach der Auslagerung in 115 ppm H₂S, 1,36 % Ar, 4,43 % CO₂, 2,12 % CO und 92,09 % H₂ bei 500 °C und 30 bar für 72 h.

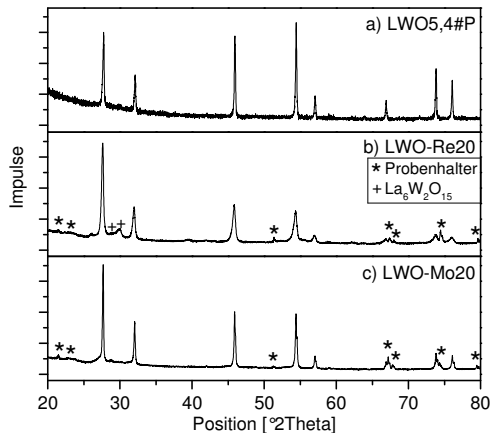


Abb. 37 Diffraktogramme der Bulkproben aus
a) LWO5,4#P, b) LWO-Mo20, c) LWO-Re20 nach der Auslagerung in 1000 ppm COS, 100 ppm HCN, 4 % CO₂, 46 % CO, 46 % H₂, 4 % H₂O bei 35 bar und einem Temperaturprofil aus 200 °C, 24 h – 160 °C, 24 h – 400 °C, 24 h.

Das heißt, innerhalb der Auslagerungszeit bildeten sich unter keiner der verwendeten Atmosphären Karbonate, Sulfate oder Sulfide in mittels Röntgendiffraktometrie detektierbaren Konzentrationen und es kam auch zu keiner Degradation der Materialien. Die Materialien verhielten sich innerhalb der Auslagerungszeiträume stabil.

Die Auslagerungszeit betrug allerdings in allen Fällen weniger als 100 Stunden. Bei einer späteren Anwendung im Kraftwerk müssen die Materialien dagegen eine Betriebsdauer von mehreren 1000 Stunden unbeschadet überstehen. Aus diesem Grund sind weitere Auslagerungen mit deutlich erhöhten Auslagerungszeiten notwendig, um die tatsächliche Langzeitstabilität des Materials zu prüfen. Die durchgeführten Untersuchungen können nur einen ersten Hinweis auf eine möglicherweise vorhandene Langzeitstabilität liefern.

4.1.4. Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche

Über die Festkörperreaktion wurden zwei Chargen Pulver hergestellt. Die mittleren Partikelgrößen der Ausgangsoxide La₂O₃ und WO₃ lagen dabei bei D₅₀ = 13,4 µm und D₅₀ = 59,3 µm (Tabelle 7). Die hergestellten Pulverchargen wurden anschließend aufgemahlen und für das Foliengießen eingesetzt.

Nach dem Aufmahlen besaßen die Pulver eine relativ kleine spezifische Oberfläche im Bereich von $A_{\text{spez}} = 2 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine mittlere Partikelgröße im Bereich von $D_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ (Tabelle 7). Die Partikelgrößenverteilung war sehr eng (Abb. 38).

Tabelle 7 Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche (BET) der Ausgangspulver sowie der hergestellten LWO-Pulver. (*: Messung der Partikelgrößen über Laserbeugung; *: Messung der Partikelgrößen mit dem TEM.)

Pulver	Partikelgrößenverteilung			A_{spez}
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	
La_2O_3	6,29 μm	13,42 μm	44,38 μm	3,25 m^2/g *
WO_3	21,31 μm	59,32 μm	113,51 μm	1,56 m^2/g *
LWO5,4#F_1 nach Aufmahlen	0,42 μm	0,60 μm	0,86 μm	1,84 m^2/g *
LWO5,4#F_2 nach Aufmahlen	0,47 μm	0,65 μm	0,90 μm	2,55 m^2/g *
LWO5,4#P nach Calcinieren bei 900 °C	-	ca. 50 nm	-	11,53 m^2/g +

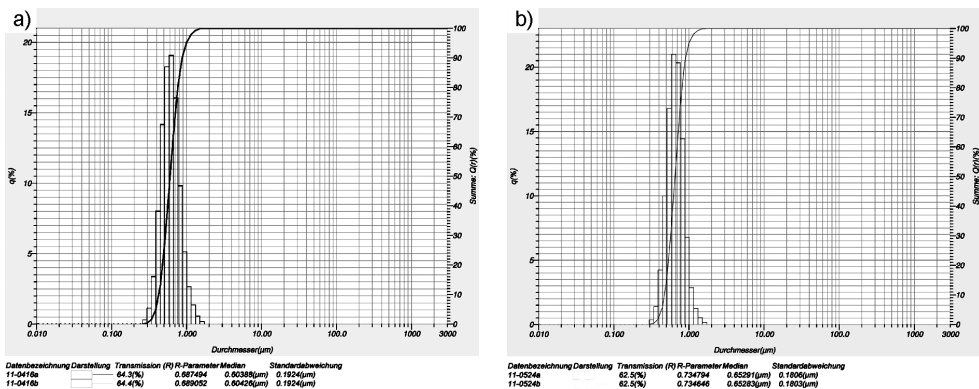


Abb. 38 Partikelgrößenverteilung von LWO5,4#F-Pulver nach dem Aufmahlen für das Foliengießen; a) Charge 1, b) Charge 2.

Die Partikelgrößen der über den nasschemischen Syntheseweg hergestellten Pulver waren nach der Calcination bei 900 °C sehr klein. Mittels Laserbeugung ließ sich nur die Größe der Agglomerate bestimmen. Aus diesem Grund wurde eines der Pulver im TEM auf die wirkliche Partikelgröße hin untersucht (Abb. 39). Es ergab sich eine mittlere Partikelgröße von etwa 50 nm. Die spezifische Oberfläche lag bei 11,53 m^2/g und damit deutlich höher als die der vorher genannten Pulver.

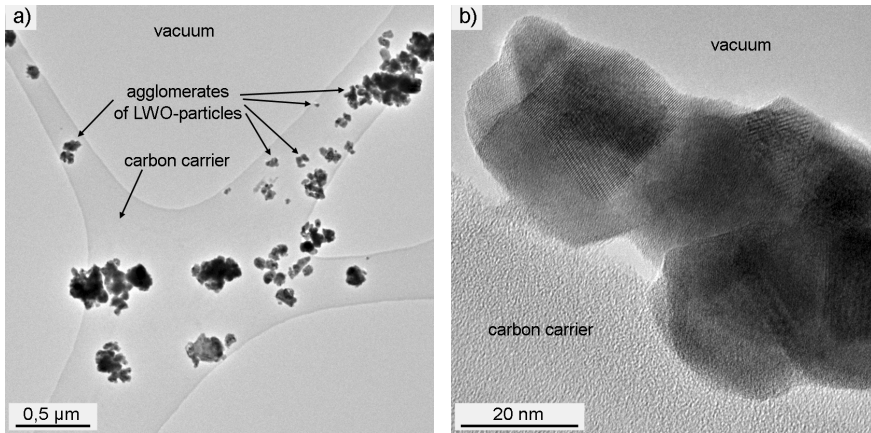


Abb. 39 TEM-Aufnahmen von LWO5,4#P-Pulver nach der Calcinierung bei 900 °C in unterschiedlichen Vergrößerungen.

4.1.5. Thermische Ausdehnung

Zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung von LWO wurde ein Stäbchen aus LWO5,1#F und eines aus LWO5,4#P verwendet. Die Stäbchen wurden nach dem Pressen bei 1450 °C bzw. 1500 °C gesintert und nach dem Ablängen dilatometrisch vermessen. Für LWO5,1#F ergab sich im Temperaturbereich von 200 °C bis 1200 °C eine thermische Ausdehnung α von $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, für LWO5,4#P lag die thermische Dehnung im gleichen Temperaturbereich zwischen $\alpha = 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Abb. 40). Es wurden jeweils die technischen Ausdehnungen bestimmt.

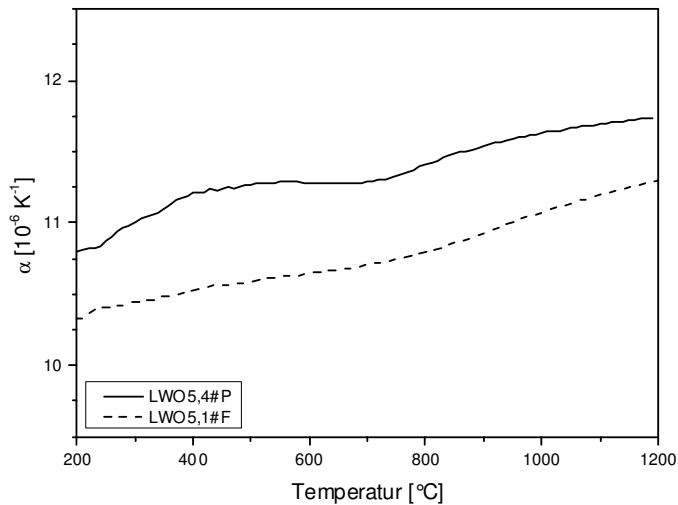


Abb. 40 Lineare thermische Ausdehnung von LWO5,4#P (Sintertemperatur 1500 °C) und LWO5,1#F (Sintertemperatur 1450 °C).

4.1.6. Sinterstudie

Das Sinterverhalten der LWO-Pulver wurde an drei verschiedenen Pulverproben mit dem La/W-Verhältnis von 5,4 untersucht. Für die erste Probe wurde ein Pulvergemisch aus La_2O_3 und WO_3 verwendet. Dieses war mit Ethanol und Mahlkugeln auf der Rollenbank gemischt, aber noch nicht thermisch behandelt worden (LWO5,4#F). Die zweite Probe bestand aus einem Pulvergemisch aus La_2O_3 und WO_3 , das nach dem Mischen auf der Rollenbank bei 1000°C für 15 h vorcalciniert worden war (LWO5,4#C). Die dritte Probe schließlich war ein über den nasschemischen Syntheseweg hergestelltes Pulver, das bei 900°C für 12 h calciniert worden war (LWO5,4#P). Aus allen drei Pulvern wurden Sinterproben mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von etwa 6 mm bis 8 mm gepresst, die dilatometrisch untersucht wurden.

Bei LWO5,4#F fing die Schwindung schon bei Temperaturen leicht oberhalb von 300°C an (Abb. 41), was darauf hindeutet, dass bei dieser Temperatur schon erste Reaktionen einsetzen. Dabei könnte es sich z.B. um die Austreibung von physikalisch gebundenem Wasser (Umwandlung von $\text{La}(\text{OH})_3$ in La_2O_3) handeln. Die weiter fortschreitende Schwindung bei Erhöhung der Temperatur lässt sich mit der einsetzenden Phasenbildung zwischen La_2O_3 und WO_3 zu LWO erklären. Oberhalb von etwa 1050°C wurde die Schwindung mit steigender Temperatur deutlich größer. Ab dieser Temperatur setzte die eigentliche Sinterung ein.

Da die Phasenbildungsreaktion bei den anderen beiden Pulvern schon abgeschlossen war, begann die Schwindung hier erst mit dem Einsetzen der eigentlichen Sinterung, und zwar bei LWO5,4#P im Bereich von 950°C und bei LWO5,4#C oberhalb von 1050°C .

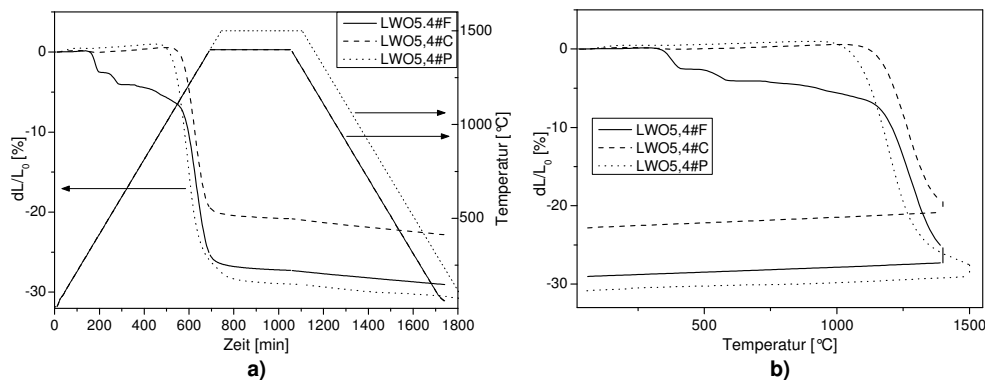


Abb. 41 Sinterkurven von unterschiedlich hergestellten LWO5,4-Pulvern: a) Längenänderung in Abhängigkeit von der Zeit, b) Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Einsetzen der Sinterung bei niedrigerer Temperatur von LWO5,4#P im Gegensatz zu LWO5,4#F und LWO5,4#C liegt an der deutlich kleineren Partikelgröße und der höheren spezifischen Oberfläche dieses Pulvers. Bei der Sinterung kommt es zu Umlagerungen von Atomen von der freien Oberfläche und von den Korngrenzen zu den Kontaktstellen zwischen den einzelnen Pulverpartikeln, an denen sich Sinterhälse ausbilden, die die Partikel zusammenhalten. Mit fortschreitender Sinterung wandern die Mittelpunkte der Pulverpartikel aufeinander zu. Auf diese Weise reduziert sich die Porosität

zwischen den einzelnen Pulverpartikeln und die Probe schwindet [SALM07]. Kleine Pulverpartikel besitzen im Verhältnis zu ihrem Volumen eine große Oberfläche. Dadurch haben sie eine höhere Oberflächenenergie als größere Pulverpartikel, die durch die Sinterung abgebaut wird. Durch die erhöhte Oberflächenenergie setzt die Sinterung und damit die sichtbare Schwindung schon bei niedrigeren Temperaturen ein. Man spricht von Pulvern mit einer hohen Sinteraktivität.

Allerdings besitzt ein Pressling aus einem feinen Pulver mit einer hohen spezifischen Oberfläche auch ein großes Porenvolumen zwischen den einzelnen Pulverpartikeln. Dies erklärt die deutlich höhere Schwindung eines Presslings aus feinem Pulver gegenüber einem Pressling aus größerem Pulver. Dies war auch bei dieser Sinterstudie der Fall. Die Schwindung des feinen, über den nasschemischen Syntheseweg hergestellten Pulvers LWO_{5,4}#P war mit 30,8 % deutlich größer als die des vorcalcinierten Pulvers LWO_{5,4}#C mit 22,8 %. Die Gesamtschwindung des LWO_{5,4}#F war mit 29,0 % auch relativ hoch und lag im Bereich des deutlich feineren LWO_{5,4}#P. Allerdings war dies die Summe aus der Reaktionsschwindung im niedrigen Temperaturbereich mit etwa 7,5 %, die bei den anderen beiden Pulvern durch die thermische Vorbehandlung nicht mehr auftrat, und der eigentlichen Sinterschwindung, die etwa 21,5 % betrug. Damit lag die eigentliche Sinterschwindung im gleichen Bereich wie die des LWO_{5,4}#C, das aus den gleichen Ausgangsoxiden hergestellt worden war.

Die Sinterkurven für LWO_{5,4}#F und LWO_{5,4}#C wurden bis 1400 °C aufgenommen und die für LWO_{5,4}#P bis 1500 °C – jeweils mit einer Heizrate von 2 K/min. Man erkennt deutlich, dass die Sinterung beim Erreichen von 1400 °C noch nicht abgeschlossen war. Erst bei Erreichen von 1500 °C lief die Schwindung langsam in den Bereich der Sättigung. Aber auch hier schwand die Probe während der Haltezeit nach Erreichen der Solltemperatur noch weiter. Aus diesem Grund wurde für die nachfolgende Herstellung dichter Bulkproben eine Sintertemperatur von 1500 °C mit einer verlängerten Sinterzeit von 12 h ausgewählt.

4.1.7. Mikrostruktur

Der Einfluss des Syntheseweges der Pulverherstellung auf die Mikrostruktur der daraus hergestellten Probekörper wurde untersucht. Dazu wurden Pulverpresslinge aus LWO_{5,4}#P und LWO_{5,4}#F bei 1500 °C für 12 h gesintert und ihre polierten Querschliffe im REM betrachtet (Abb. 42, Abb. 43).

Beide Materialien erwiesen sich bei REM-EDX Untersuchungen als einphasig. Ihre Porositäten lagen mit 1,1 % für LWO_{5,4}#F und 0,8 % für LWO_{5,4}#P dicht beieinander und waren sehr gering.

Zur Bestimmung der Korngrößen wurden die in Abb. 42 und Abb. 43 dargestellten REM-Aufnahmen bewusst mit einem stark überhöhten Kontrast aufgenommen, um den Kornorientierungskontrast der Proben gut darzustellen zu können. Das LWO_{5,4}#P besaß eine Korngröße im Bereich von 6 µm bis 12 µm, während die Korngröße von LWO_{5,4}#F mit einer mittleren Korngröße von etwa 23 µm gut doppelt so groß war. Die größere Korngröße von LWO_{5,4}#F lag an den deutlich größeren Ausgangspartikelgrößen, die vor der Sinterung bei diesem Pressling vorlagen (s. Tabelle 7).

Bei deutlich längeren Haltezeiten während der Sinterung müssten sich die Korngrößen der Proben aneinander anpassen, da es mit fortschreitender Sinterung zu einer Kornvergrößerung kommt. Dabei wachsen große Kristallite auf Kosten von kleineren, um die Korngrenzenenergie zu minimieren. Die treibende Kraft ist dabei umso größer, je kleiner die Körner sind [SALM07].

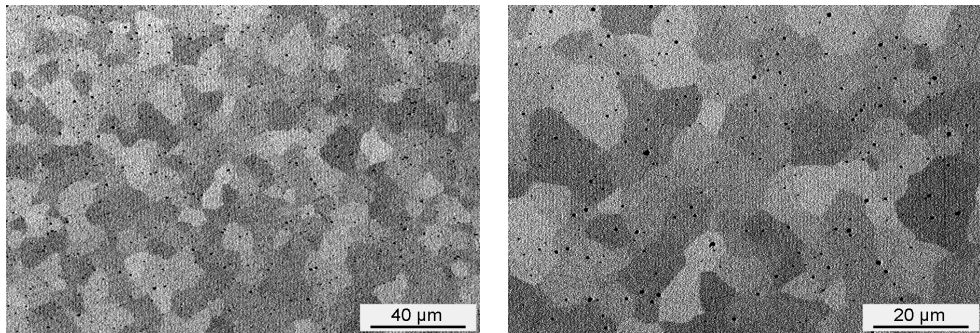


Abb. 42 Querschliff von LWO5,4#P, gesintert bei 1500 °C für 12 h in unterschiedlichen Vergrößerungen (Phenom-REM).

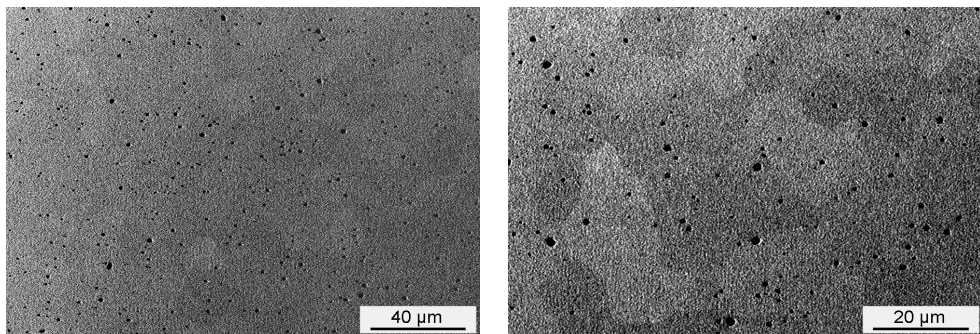


Abb. 43 Querschliff von LWO5,4#F gesintert bei 1500 °C für 12 h in unterschiedlichen Vergrößerungen (Phenom-REM).

4.1.8. Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Atmosphäre

Die temperaturabhängige Gesamtleitfähigkeit von unsubstituiertem LWO wurde in allen sechs Atmosphären (synthetische Luft, Argon, Ar/H₂, jeweils trocken und feucht) gemessen. Die Gesamtleitfähigkeit wurde dabei an zwei unterschiedlichen Proben bestimmt, und zwar an LWO5,4#P sowie an LWO5,3#F, die beide als einphasige, bei 1500 °C gesinterte Bulkproben vorlagen.

Der Vergleich der Messergebnisse beider Proben (Abb. 44) zeigte, dass der Verlauf der Kurven für die verschiedenen Atmosphären identisch war. Allerdings lagen die Leitfähigkeiten von LWO5,4#P bei allen Atmosphären mit Ausnahme von trockenem Ar/H₂ deutlich über denen von LWO5,3#F. Unter trockenem Ar/H₂ war die Steigung der beiden Kurven leicht unterschiedlich, so dass LWO5,4#P bei Temperaturen größer 450 °C die größere Leitfähigkeit besaß, bei Temperaturen unter 450 °C dagegen die kleinere.

Für den Unterschied in der Gesamtleitfähigkeit der beiden Proben gibt es verschiedene Erklärungen. Zum einen kann der Unterschied an der unterschiedlichen Art der Pulverherstellung und den dadurch bedingten Unterschieden in der Mikrostruktur der Proben liegen. Zum anderen besaßen die beiden Proben ein unterschiedliches La/W-Verhältnis. Auch Magrasó et al. [MAGR09] zeigten in ihrer

Arbeit, dass es einen Einfluss des La/W-Verhältnisses auf die Leitfähigkeit gibt. Allerdings ist dieser Einfluss gering, solange das Material einphasig vorliegt, was in beiden untersuchten Proben der Fall war.

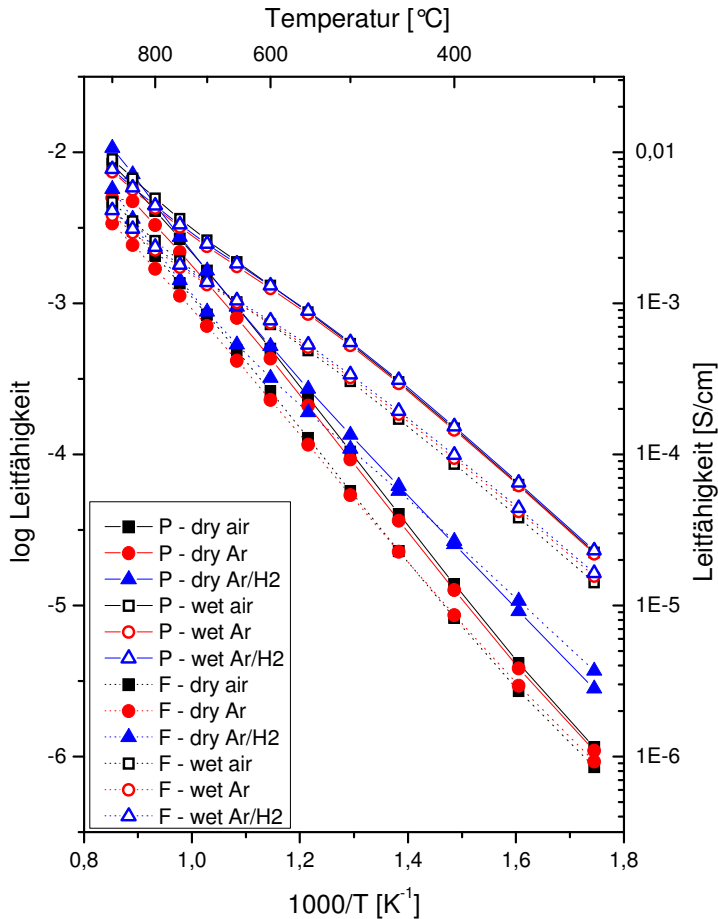


Abb. 44 Vergleich der Gesamtleitfähigkeiten von LWO_{5,4}#P und LWO_{5,3}#F.

Der Vergleich der Leitfähigkeiten einer Probe in Bezug auf die unterschiedlichen Atmosphären wurde an der Probe LWO_{5,4}#P vorgenommen (Abb. 45). Die in den trockenen Atmosphären gemessenen Leitfähigkeiten waren alle niedriger als die in feuchten Atmosphären gemessenen. Nur die Leitfähigkeit in trockenem Ar/H₂ lag bei Temperaturen über 800 °C oberhalb der in feuchtem Ar/H₂. Die Leitfähigkeiten in den verschiedenen feuchten Atmosphären waren alle gleich groß. Bei den trockenen Atmosphären waren die Leitfähigkeiten in Argon oder Luft ebenfalls gleich groß, jedoch kleiner als in Ar/H₂.

Die Leitfähigkeiten in den trockenen Atmosphären zeigten bei Auftragung von $\log \sigma$ gegen $1/T$ einen geraden Verlauf mit konstanter Steigung. Bei den Leitfähigkeiten in den feuchten Atmosphären

dagegen variierte die Steigung mit der Temperatur. Die Steigung war im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 750 °C geringer als in den Temperaturbereichen unterhalb von 500 °C und oberhalb von 750 °C. Dadurch wurde die Differenz zwischen den Leitfähigkeiten in trockener und feuchter Atmosphäre mit steigender Temperatur geringer. Oberhalb von 750 °C gab es schließlich keinen deutlichen Unterschied mehr zwischen den Leitfähigkeiten in den einzelnen Atmosphären.

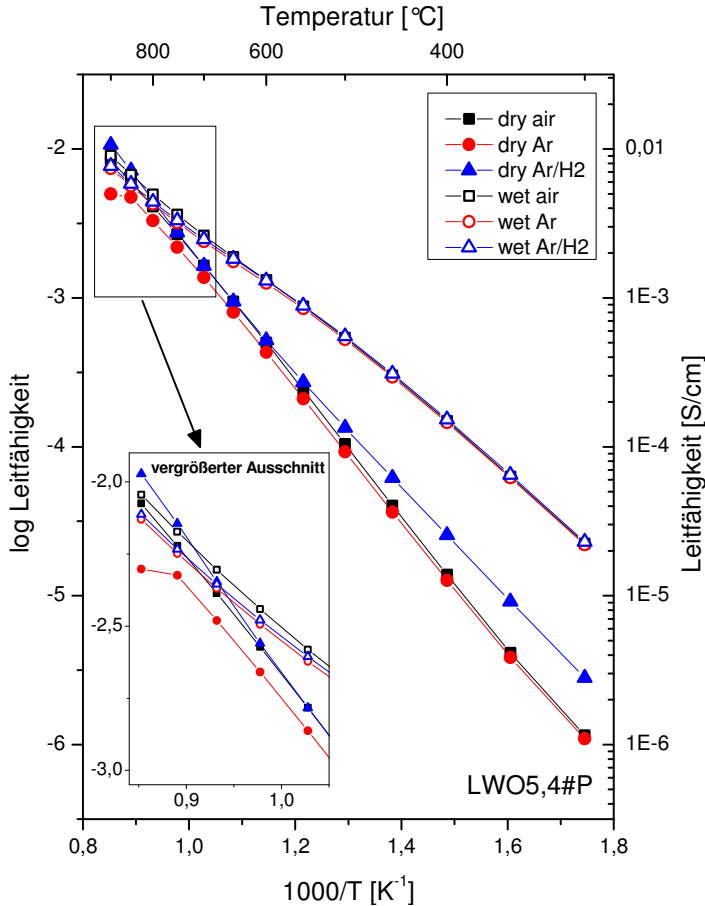


Abb. 45 Gesamtleitfähigkeit von LWO5,4#P in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei einer vorherrschenden Protonenleitfähigkeit ist die Leitfähigkeit in feuchter Atmosphäre höher als in trockener Atmosphäre. Dies liegt daran, dass bei feuchter Atmosphäre hauptsächlich Hydroxiddefekte als positive Ladungsdefekte gebildet werden, während in trockener, reduzierender Atmosphäre hauptsächlich Sauerstoffleerstellen entstehen und das Material dadurch wenig protonisiert ist (Kap. 2.2). Dagegen liegt bei einer vorherrschenden Elektronenleitfähigkeit die Leitfähigkeit in feuchter Atmosphäre unterhalb der in trockener Atmosphäre. Für den Fall, dass sich die Leitfähigkeiten in feuchter und in trockener Atmosphäre nicht unterscheiden, dominiert eine Sauerstoffionenleitfähigkeit.

Aufgrund dieser Überlegungen lässt sich sagen, dass das LWO im Temperaturbereich bis 750 °C eine vorherrschende Protonenleitfähigkeit besitzt, da die Leitfähigkeiten in feuchter Atmosphäre in diesem Temperaturbereich deutlich über denen in trockener Atmosphäre lagen. Die Zunahme der Leitfähigkeit beim Wechsel von trockenem Argon oder Luft auf trockenem Ar/H₂ ist durch eine erhöhte Elektronenleitfähigkeit aufgrund der stärker reduzierenden Atmosphäre zu erklären. Erst mit dem Wechsel auf die feuchten Atmosphären nahm das Material größere Mengen Protonen in Form von Hydroxiddefekten auf und zeigte eine vorherrschende Protonenleitfähigkeit. Die Differenz zwischen der Leitfähigkeit in trockenem Ar/H₂ und in feuchtem Ar/H₂ entspricht dem Anteil der Protonenleitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit. Diese betrug bei 300 °C nahezu eine Zehnerpotenz und nahm mit steigender Temperatur ab.

Durch den exothermen Charakter der Hydroxiddefektentstehung (Gleichung 11) verliert das Material mit steigender Temperatur seine Hydroxiddefekte auf Kosten von Sauerstoffleerstellen. Gleichzeitig nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit der Protonen mit steigender Temperatur zu. Dadurch steigt die Protonenleitfähigkeit mit der Temperatur zunächst an, um anschließend wieder abzufallen. Bei höheren Temperaturen übernehmen Elektronen und Sauerstoffionen den Hauptteil der Leitfähigkeit. Durch diese Charakteristik der Protonenleitfähigkeit mit einer maximalen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur kam es zu der Variation der Steigung der Leitfähigkeiten in feuchter Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur. Zunächst stieg die Gesamtleitfähigkeit mit der steigenden Protonenleitfähigkeit an. Dann näherte sich die Protonenleitfähigkeit ihrem Maximum, wodurch ihre Steigung und damit die Steigung der Gesamtleitfähigkeit geringer wurden. Als schließlich die Protonenleitfähigkeit mit steigender Temperatur wieder abfiel, wurden die Anteile der Elektronen- sowie der Sauerstoffionenleitfähigkeit größer und die Steigung der Gesamtleitfähigkeit stieg mit diesen wieder an. Da in den trockenen Atmosphären von Anfang an die Elektronenleitfähigkeit vorherrschte, die mit steigender Temperatur stetig größer wird, kam es hier zu keiner Änderung der Steigung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Während unterhalb von 800 °C die Leitfähigkeit in trockenem Ar/H₂ niedriger war als die in feuchtem Ar/H₂, lag oberhalb von 800 °C die Leitfähigkeit in trockenem Ar/H₂ deutlich über der in feuchtem Ar/H₂. Damit war im oberen Temperaturbereich in Ar/H₂ die Elektronenleitfähigkeit dominierend. In Argon und in Luft lagen die Leitfähigkeiten in feuchter und in trockener Atmosphäre sehr dicht zusammen, was noch einmal die Dominanz der Elektronen- sowie der Sauerstoffionenleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich unterstreicht.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass in den trockenen Atmosphären bis etwa 750 °C eine Elektronenleitfähigkeit vorherrschte, die in trockenem Ar/H₂ größer war als in trockenem Argon und trockener Luft. In den feuchten Atmosphären dominierte bis etwa 750 °C die Protonenleitfähigkeit. Oberhalb dieser Temperatur dominierte in allen Atmosphären die Elektronen- sowie die Sauerstoffionenleitfähigkeit.

Diese Interpretation der Ergebnisse stimmt überein mit den Ergebnissen von Messungen der partiellen Leitfähigkeiten an Er_{0,99}Ca_{0,01}W_{1/6}O₂, Nd_{0,99}Ca_{0,01}W_{1/6}O₂ und La_{0,95}Ca_{0,05}W_{1/6}O₂ von Haugrud et al. [HAUG07a, HAUG07b, HAUG08]. Diese haben für alle drei Materialien bis etwa 800 °C in feuchter Atmosphäre eine dominierende Protonenleitfähigkeit festgestellt, die bei höheren Temperaturen von einer Sauerstoffionen- und Elektronenleitfähigkeit abgelöst wird.

4.2. Substituiertes $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$

4.2.1. Auswahl der Substitutionselemente und Pulverherstellung

Als Substitutionselemente zur partiellen Substitution von Lanthan wurden die Elemente Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Cer, Neodym, Terbium, Yttrium und Aluminium ausgewählt. Die Erdalkalien Magnesium, Calcium, Strontium und Barium bilden zweiwertige Ionen aus. Beim Ersatz des dreiwertigen Lanthans werden zum Ladungsausgleich Sauerstoffleerstellen gebildet, die notwendig sind zum Protonentransport durch das Kristallgitter. Die Lanthanoide Cer, Neodym und Terbium können alle relativ leicht ihre Wertigkeit ändern. Neodym kann zwei- oder dreiwertig vorliegen, Cer und Terbium drei- oder vierwertig. Durch die Möglichkeit der Wertigkeitsänderung der Elemente soll es zu einer erhöhten Elektronenleitfähigkeit des Materials kommen. Die Elemente Yttrium und Aluminium sind genau wie Lanthan dreiwertig. Aufgrund ihrer abweichenden Ionenradien führen sie beim Ersatz von Lanthan zu einer Gitterverzerrung, die sich günstig auf die Sauerstoffdiffusion und damit auf den Protonentransport durch das Kristallgitter auswirken soll.

Zur partiellen Substitution von Wolfram wurden die Elemente Molybdän, Rhenium und Iridium ausgewählt. Diese können alle relativ leicht ihre Wertigkeit ändern, Molybdän von drei- bis sechsfach, Rhenium von vier- bis siebenfach und Iridium von drei- bis fünffach. Dadurch sollen sie die Elektronenleitfähigkeit des Materials erhöhen. Die Wertigkeiten und Ionenradien der gewählten Substitutionselemente sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8 Wertigkeiten und Ionenradien der gewählten Substitutionselemente [SHAN76].

Element	Wertigkeit als Ion	Ionenradius
La	3+	1,16 Å
Mg	2+	0,89 Å
Ca	2+	1,12 Å
Sr	2+	1,26 Å
Ba	2+	1,42 Å
Ce	3+ / 4+	1,143 Å / 0,97 Å
Nd	2+ / 3+	1,29 Å / 1,109 Å
Tb	3+ / 4+	1,04 Å / 0,88 Å
Y	3+	1,019 Å
Al	3+	0,535 Å
W	4+ / 5+ / 6+	0,66 Å / 0,62 Å / 0,6 Å
Mo	3+ / 4+ / 5+ / 6+	0,69 Å / 0,65 Å / 0,61 Å / 0,59 Å
Re	4+ / 5+ / 6+ / 7+	0,63 Å / 0,58 Å / 0,55 Å / 0,53 Å
Ir	3+ / 4+ / 5+	0,68 Å / 0,625 Å / 0,57 Å

Die Herstellung der substituierten LWO-Pulver erfolgte über den nasschemischen Syntheseweg, modifiziert nach Pechini. Die verwendeten Ausgangschemikalien für die Herstellung der substituierten LWO-Pulver sind in Tabelle 4 dargestellt.

Es zeigte sich, dass der Einbau der Substitutionselemente manchmal zu einer Verschiebung des Einphasigkeitsbereichs zu größeren oder kleineren La/W-Verhältnissen führte. Daher mussten bei der Pulverherstellung teilweise nacheinander mehrere Ansätze mit variierten La/W-Verhältnissen hergestellt werden, um einphasiges Pulver zu erhalten. Nach der Feststellung der Einphasigkeit der Pulver mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde die tatsächliche chemische Zusammensetzung der Pulver mit Hilfe der chemischen Analyse ICP-OES untersucht. Die hergestellten Pulver, die für die anschließenden Untersuchungen verwendet wurden, sind in Tabelle 9 dargestellt.

Bei der Substitution mit 1 mol% Aluminium sowie 20 mol% Rhenium gelang es nicht, komplett einphasige Pulver zu erhalten. In diesen Fällen wurden Pulver mit kleinen Anteilen an Nebenphase weiter untersucht. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abb. 46 dargestellt.

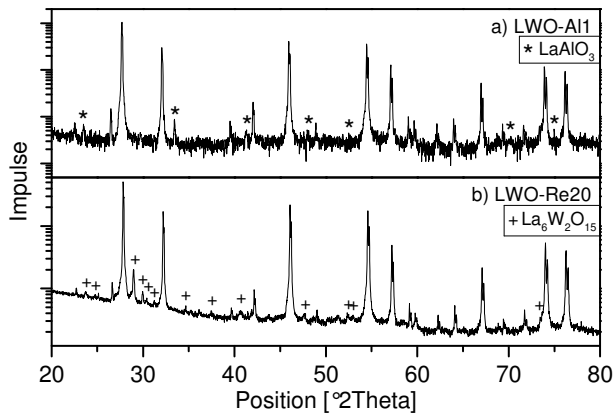


Abb. 46 Diffraktogramme der verwendeten, nicht einphasigen substituierten LWO-Pulver: a) LWO-Al1, b) LWO-Re20.

Bei der Substitution mit Aluminium war schon bei der Zugabe von 1 mol% die Löslichkeitsgrenze im Kristallgitter des LWO überschritten und es bildete sich eine Zweitphase aus LaAlO_3 . Dies kann an dem großen Unterschied der Ionenradien von Lanthan und Aluminium liegen (s. Tabelle 8). Daher wird es mit großer Wahrscheinlichkeit auch bei einem erneuten Syntheseversuch nicht gelingen, einphasiges Material mit 1 mol% Aluminium-Substitution herzustellen. Auch die Herstellung von Pulvern mit einem höheren Aluminiumgehalt wäre nicht zielführend, da sich nur der Anteil der Zweitphase erhöhen würde und kein größerer Aluminiumanteil in das LWO-Gitter eingebaut werden könnte.

Bei der Substitution mit 20 mol% Rhenium bildete sich als Zweitphase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$. Bei der Synthese dieses Materials wäre es denkbar, dass sich durch eine leichte Variation des La/W-Verhältnisses einphasiges Pulver herstellen ließe, wobei der Einphasigkeitsbereich allerdings sehr schmal zu sein scheint. Während beim Einsatz eines La/W-Verhältnisses von 5,2 schon erstes $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ auftrat,

waren bei einem La/W-Verhältnis von 5,3 schon Spuren von La_2O_3 zu finden. In Kap. 4.2.3 wird gezeigt, dass sich das Rhenium stärker als das Wolfram in der Zweitphase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ angereichert hat. Wenn dies, wie dort erklärt, an der Überschreitung des Löslichkeitsbereiches von Rhenium im LWO liegt, ist es bei der Substitution mit 20 mol% Rhenium auch durch eine Variation des La/W-Verhältnisses nicht möglich, einphasiges Material herzustellen. Dann müsste man zur Herstellung von einphasigem Pulver den Rheniumgehalt reduzieren.

Tabelle 9 Darstellung der über den nasschemischen Syntheseweg hergestellten substituierten LWO-Pulver, die anschließend weiter untersucht wurden.

Substitutions- element	Pulvername	Soll- Zusammensetzung	Ist-Zusammensetzung nach Analyse mittels ICP-OES	Phasen laut XRD
Mg	LWO-Mg1	$(\text{La}_{0,99}\text{Mg}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,991\pm 0,003}\text{Mg}_{0,009\pm 0,001})_{5,35\pm 0,04}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Ca	LWO-Ca1	$(\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,988\pm 0,003}\text{Ca}_{0,012\pm 0,001})_{5,43\pm 0,02}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Sr	LWO-Sr1	$(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,990\pm 0,005}\text{Sr}_{0,010\pm 0,001})_{5,24\pm 0,04}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Ba	LWO-Ba1	$(\text{La}_{0,99}\text{Ba}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,992\pm 0,002}\text{Ba}_{0,008\pm 0,001})_{5,32\pm 0,04}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Ce	LWO-Ce1	$(\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,990\pm 0,026}\text{Ce}_{0,010\pm 0,001})_{5,62\pm 0,14}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Ce5	$(\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05})_{5,8}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,954\pm 0,030}\text{Ce}_{0,046\pm 0,001})_{5,96\pm 0,10}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Nd	LWO-Nd1	$(\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,991\pm 0,011}\text{Nd}_{0,009\pm 0,001})_{5,51\pm 0,07}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Nd5	$(\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,952\pm 0,013}\text{Nd}_{0,048\pm 0,001})_{5,48\pm 0,06}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Tb	LWO-Nd17	$(\text{La}_{0,83}\text{Nd}_{0,17})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,840\pm 0,023}\text{Nd}_{0,160\pm 0,005})_{5,48\pm 0,06}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Tb1	$(\text{La}_{0,99}\text{Tb}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,992\pm 0,023}\text{Tb}_{0,008\pm 0,001})_{5,51\pm 0,12}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Tb	LWO-Tb5	$(\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,958\pm 0,017}\text{Tb}_{0,042\pm 0,001})_{5,58\pm 0,10}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Tb17	$(\text{La}_{0,83}\text{Tb}_{0,17})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,825\pm 0,010}\text{Tb}_{0,175\pm 0,005})_{5,59\pm 0,07}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Y	LWO-Y1	$(\text{La}_{0,99}\text{Y}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,991\pm 0,016}\text{Y}_{0,009\pm 0,001})_{5,71\pm 0,05}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Y5	$(\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,954\pm 0,013}\text{Y}_{0,046\pm 0,001})_{5,62\pm 0,11}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Y17	$(\text{La}_{0,83}\text{Y}_{0,17})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,850\pm 0,010}\text{Y}_{0,150\pm 0,004})_{5,65\pm 0,11}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Al	LWO-Al1	$(\text{La}_{0,99}\text{Al}_{0,01})_{5,4}\text{WO}_{12-\delta}$	$(\text{La}_{0,989\pm 0,015}\text{Al}_{0,011\pm 0,001})_{5,49\pm 0,10}\text{WO}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta} + \text{LaAlO}_3$
Mo	LWO-Mo1	$\text{La}_{5,4}(\text{W}_{0,99}\text{Mo}_{0,01})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,70\pm 0,11}(\text{W}_{0,991\pm 0,024}\text{Mo}_{0,009\pm 0,001})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Mo5	$\text{La}_{5,4}(\text{W}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,75\pm 0,07}(\text{W}_{0,950\pm 0,006}\text{Mo}_{0,050\pm 0,005})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Mo20	$\text{La}_{5,4}(\text{W}_{0,80}\text{Mo}_{0,20})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,75\pm 0,06}(\text{W}_{0,801\pm 0,009}\text{Mo}_{0,199\pm 0,006})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
Re	LWO-Re1	$\text{La}_{5,4}(\text{W}_{0,99}\text{Re}_{0,01})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,73\pm 0,09}(\text{W}_{0,990\pm 0,013}\text{Re}_{0,010\pm 0,001})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Re5	$\text{La}_{5,4}(\text{W}_{0,95}\text{Re}_{0,05})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,62\pm 0,10}(\text{W}_{0,950\pm 0,012}\text{Re}_{0,050\pm 0,005})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Re20	$\text{La}_{5,2}(\text{W}_{0,80}\text{Re}_{0,20})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,44\pm 0,07}(\text{W}_{0,800\pm 0,011}\text{Re}_{0,200\pm 0,006})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta} + \text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$
Ir	LWO-Ir1	$\text{La}_{5,4}(\text{W}_{0,99}\text{Ir}_{0,01})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,74\pm 0,14}(\text{W}_{0,991\pm 0,020}\text{Ir}_{0,009\pm 0,001})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$
	LWO-Ir5	$\text{La}_{5,2}(\text{W}_{0,95}\text{Ir}_{0,05})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{5,23\pm 0,06}(\text{W}_{0,952\pm 0,017}\text{Ir}_{0,048\pm 0,005})\text{O}_{12-\delta}$	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$

4.2.2. Vergleich der Gesamtleitfähigkeiten

Zur Messung der Gesamtleitfähigkeit der hergestellten Materialien wurden gepresste und bei 1500 °C für 12 h gesinterte Proben verwendet, die mit Platin-Paste kontaktiert wurden. Nach der Sinterung besaßen die Proben einen Durchmesser zwischen 17 mm und 18 mm und eine Dicke von 2,7 mm bis 2,8 mm. Die Porosität lag unterhalb von 2 %.

Die Gesamtleitfähigkeit der verschiedenen substituierten Proben wurde jeweils in trockenem Argon, trockenem Ar/H₂ und feuchtem (2,5 % H₂O) Ar/H₂ gemessen. Anschließend wurden die gemessenen Leitfähigkeiten mit denen des unsubstituierten LWO verglichen. Für den Vergleich wurden für das unsubstituierte LWO die Messergebnisse der Probe LWO5,4#P verwendet. Zum einen wurde das Pulver für diese Probe wie die substituierten Pulver über den nasschemischen Syntheseweg hergestellt. Zum anderen besitzt die Probe das gleiche La/W-Verhältnis wie die meisten der substituierten Proben. Ausgewählte Diagramme der Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 47 dargestellt. Die restlichen Leitfähigkeitsdiagramme befinden sich im Anhang.

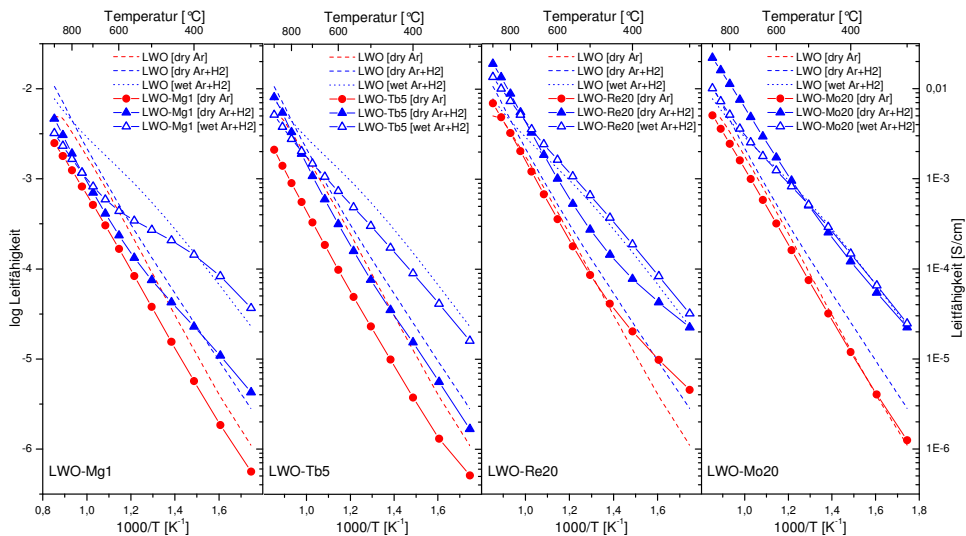


Abb. 47 Leitfähigkeitsmessungen von LWO-Mg1, LWO-Tb5, LWO-Re20 und LWO-Mo20 im Vergleich zum unsubstituierten LWO5,4#P (die restlichen Leitfähigkeitsdiagramme sind im Anhang zu finden).

Die Messungen der Leitfähigkeit unter den drei gewählten Atmosphären ergaben für das unsubstituierte LWO5,4#P, wie in Kap. 4.1.8 beschrieben, bis 750 °C in feuchtem Ar/H₂ eine vorherrschende Protonenleitfähigkeit. In den beiden trockenen Atmosphären dominierte in diesem Temperaturbereich die Elektronenleitfähigkeit, die geringer war als die Protonenleitfähigkeit. Die Elektronenleitfähigkeit war im stärker reduzierenden Ar/H₂ größer als in Argon. Oberhalb von 750 °C dominierten dann die Elektronen- sowie die Sauerstoffionenleitfähigkeit, was daran zu erkennen war, dass die Leitfähigkeiten in allen drei Atmosphären sehr dicht zusammenlagen.

Der Vergleich der Leitfähigkeiten des unsubstituierten LWO5,4#P mit den substituierten Materialien in Bezug auf die drei unterschiedlichen Atmosphären zeigte, dass sich bei den meisten untersuchten Materialien durch die Substitution an diesem grundlegenden Verlauf der Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur nichts änderte, außer dass die Dominanz der Elektronen- und Sauerstoffionenleitfähigkeit teilweise schon bei niedrigeren Temperaturen (bei bis zu 650 °C) begann. Die Messwerte von LWO-Nd5, LWO-Y1, LWO-Mo1, LWO-Mo5, LWO-Re1 und LWO-Ir1 stimmten genau mit denen von LWO5,4#P überein. Bei LWO-Ce1, LWO-Ce5, LWO-Nd1, LWO-Tb5, LWO-Tb17, LWO-Y5 und LWO-Ir5 waren die Messwerte in allen drei Atmosphären gegenüber LWO5,4#P verringert, was auf eine Reduzierung aller partiellen Leitfähigkeiten (Protonen-, Elektronen-, Sauerstoffionenleitfähigkeit) hindeutet. Bei LWO-Re5 ergab sich eine leicht erhöhte Protonenleitfähigkeit in feuchtem Ar/H₂.

LWO-Mg1 und LWO-Ca1 zeigten eine Abnahme der Leitfähigkeiten in den beiden trockenen Atmosphären. Die Leitfähigkeit in feuchtem Ar/H₂ blieb im niedrigen Temperaturbereich gleich. Mit steigender Temperatur nahm die Steigung stärker ab als bei LWO5,4#P. Dies spricht für eine reduzierte Elektronenleitfähigkeit der Materialien, während der Anteil der Protonenleitfähigkeit nahezu unverändert bleibt. Die Abnahme der Protonenleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ist durch die erst später ansteigende und geringere Elektronen- und Sauerstoffionenleitfähigkeit in der Änderung der Steigung der Gesamtleitfähigkeit zu erkennen.

Bei LWO-Nd17 und LWO-Tb1 lagen die Leitfähigkeiten in allen drei Atmosphären sehr dicht zusammen. Außerdem waren sie niedriger als die von LWO5,4#P. Dies bedeutet eine Reduzierung von allen partiellen Leitfähigkeiten, wobei die Protonenleitfähigkeit am stärksten abnahm.

Bei LWO-Ba1 lagen die Leitfähigkeiten in feuchtem und in trockenem Ar/H₂ dicht zusammen. Die Leitfähigkeit in trockenem Ar/H₂ war unterhalb von 400 °C größer als die von LWO5,4#P, während sie in trockenem Argon über den gesamten Temperaturbereich kleiner war. Dies zeigt, dass die Elektronenleitfähigkeit in trockenem Ar/H₂ im niedrigen Temperaturbereich zunahm, während sie in trockenem Argon abnahm. Auch die Protonenleitfähigkeit in feuchtem Ar/H₂ nahm deutlich ab. Außerdem lagen die Leitfähigkeiten in den einzelnen Atmosphären schon ab etwa 600 °C dicht zusammen, was auf einen Verlust der Hydroxiddefekte und damit eine abnehmende Protonenleitfähigkeit schon bei niedrigen Temperaturen hinweist.

LWO-Sr1 und LWO-Y17 besaßen in feuchtem Ar/H₂ die gleiche Leitfähigkeit wie in trockenem Ar/H₂. Dies deutet auf einen Wechsel der dominierenden Leitfähigkeit von Protonenleitfähigkeit in LWO5,4#P zu Sauerstoffionenleitfähigkeit in den substituierten Materialien hin. Allerdings waren die Leitfähigkeiten niedriger als bei LWO5,4#P. Auch die Elektronenleitfähigkeit in trockenem Argon war geringer.

Die vielversprechendsten Änderungen in den Leitfähigkeiten ergaben sich für LWO-Mo20 und LWO-Re20. Bei LWO-Mo20 stieg die Leitfähigkeit in trockenem Ar/H₂ im gesamten Temperaturbereich deutlich an. Dies weist auf eine Steigerung der Elektronen- sowie der Sauerstoffionenleitfähigkeit hin. Da sich die Leitfähigkeit unter feuchtem Ar/H₂ nicht änderte, scheint es dabei zu keiner Abnahme der Protonenleitfähigkeit zu kommen. Bei LWO-Re20 stiegen die Leitfähigkeiten in allen Atmosphären an. In trockenem Argon stieg die Leitfähigkeit im Temperaturbereich unterhalb von 450 °C an, während sie in trockenem Ar/H₂ deutlich und in feuchtem Ar/H₂ leicht über den gesamten

Temperaturbereich anstieg. Damit ergab sich eine deutliche Steigerung der Elektronenleitfähigkeit und zusätzlich eine leichte Erhöhung der Protonenleitfähigkeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Substitution des Lanthans im LWO zu keiner nennenswerten Erhöhung der Leitfähigkeit führte, sondern stattdessen in den meisten Fällen die Leitfähigkeit reduzierte. Die Substitution des Wolframs dagegen brachte teilweise eine erhöhte Leitfähigkeit. Insbesondere die Substitution mit 20 mol% Molybdän (LWO-Mo20) und 20 mol% Rhenium (LWO-Re20) sieht erfolgversprechend aus. Die hergestellten Materialien LWO-Mo20 und LWO-Re20 zeigten in trockenem Ar/H₂ eine deutliche Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit gegenüber dem unsubstituierten LWO_{5,4#P}. LWO-Re20 zeigte diese auch in trockenem Argon. Bei LWO-Mo20 erhöhte sich im oberen Temperaturbereich zusätzlich die Sauerstoffionenleitfähigkeit.

Diese deutliche Steigerung der Elektronenleitfähigkeit durch die Substitution mit Molybdän bzw. Rhenium war durch die Auswahl der Substitutionselemente angestrebt worden. Molybdän und Rhenium sind beides Elemente, die als Ionen relativ einfach ihre Wertigkeiten ändern können. Durch die Möglichkeit der dynamischen Wertigkeitsänderung benötigen die Ionen nur eine geringe Aktivierungsenergie, um Elektronen aufzunehmen und wieder abzugeben, und ermöglichen damit einen erhöhten Elektronentransport, das heißt eine erhöhte Elektronenleitfähigkeit durch das Material. Wie in Kap. 2.3 erklärt, wird diese erhöhte Elektronenleitfähigkeit für den Wasserstofftransport durch das Material benötigt. Aus diesem Grund wurden die Materialien LWO-Mo20 und LWO-Re20 als vielversprechende Materialien ausgewählt und für die sich anschließenden Untersuchungen der Mikrostruktur sowie der Wasserstofffluss-Messungen durch die Membran verwendet.

4.2.3. Mikrostruktur von LWO-Re20 und LWO-Mo20

Die Mikrostrukturen von LWO-Mo20 und LWO-Re20 wurden mit Hilfe von REM-Aufnahmen untersucht und mit der Mikrostruktur des unsubstituierten LWO verglichen. Zum Vergleich wurde das LWO_{5,4#P} (Kap. 4.1.1.7, Abb. 42) herangezogen, da das Pulver für diese Probe über den gleichen Syntheseweg hergestellt wurde wie die substituierten Pulver.

Die Untersuchungen der Mikrostrukturen ergaben für das LWO-Mo20, genau wie für das LWO_{5,4#P}, ein einphasiges Material. Die unterschiedlichen Graustufen in den REM-Aufnahmen (Abb. 48) zeigen die verschiedenen Kristallorientierungen der einzelnen Körner der Probe. Das LWO_{5,4#P} besaß Korngrößen im Bereich von 6 µm bis 12 µm. Die Korngrößen des LWO-Mo20 lagen mit 8 µm bis 14 µm in einem ähnlichen Bereich.

Allerdings fanden sich in der Probe aus LWO-Mo20 Spuren einer Verunreinigung. Eine EDX-Analyse ergab, dass diese Silicium, Aluminium und Calcium enthielt (Abb. 49). Es wäre möglich, dass diese Verunreinigung schon durch die Ausgangskemikalien in das Pulver eingebracht wurde. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich aus dem für die nasschemische Synthese verwendeten Gefäß Fremdelemente gelöst haben. Insgesamt ist aber nicht klar, woher diese Verunreinigung stammte.

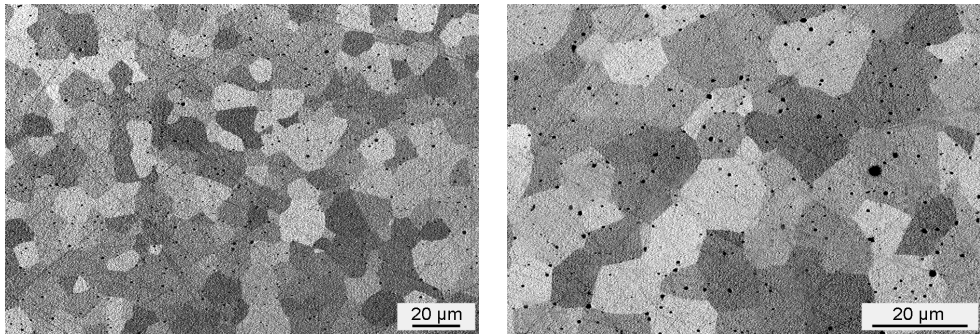


Abb. 48 Querschliff von LWO-Mo20, gesintert bei 1500 °C für 12 h, in unterschiedlichen Vergrößerungen (Phenom-REM).

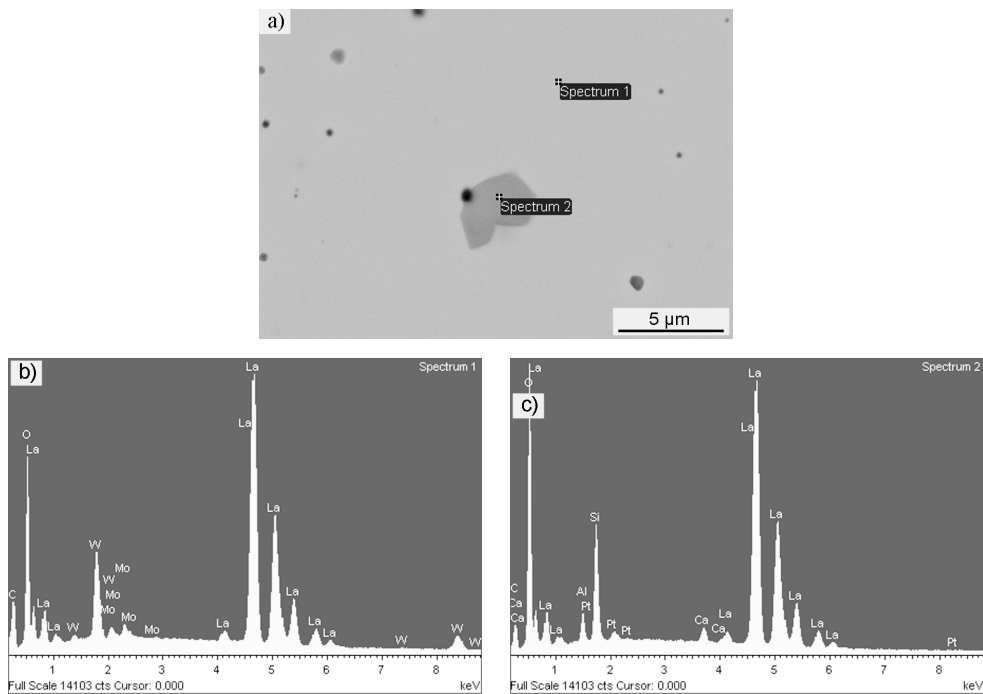


Abb. 49 EDX-Analyse von LWO-Mo20, gesintert bei 1500 °C für 12 h; a) REM-Bild mit indizierten Stellen für die EDX-Analyse, b) Spektrum 1, c) Spektrum 2.

Das LWO-Re20 dagegen zeigte bei der Untersuchung der Mikrostruktur ein zweiphasiges Material (Abb. 50), was durch die vorhergehenden XRD-Untersuchungen zu erwarten gewesen war (Kap. 4.2.1, Abb. 46b). In den REM-Aufnahmen waren eine dunkle Phase mit größeren Körnern und eine hellere Zweitphase mit kleineren Körnern zu erkennen. Die Korngröße der helleren Körner der Zweitphase lag im Bereich von 2 µm. Die Korngröße der dunkleren Körner lag im Bereich von 6 µm bis 9 µm, und war damit deutlich kleiner als die Korngröße der anderen beiden Proben. Dies könnte

daran liegen, dass das Kornwachstum während der Sinterung von LWO-Re20 aufgrund der vorliegenden Zweitphase gehemmt wurde und damit deutlich geringer war als das der einphasigen Proben.

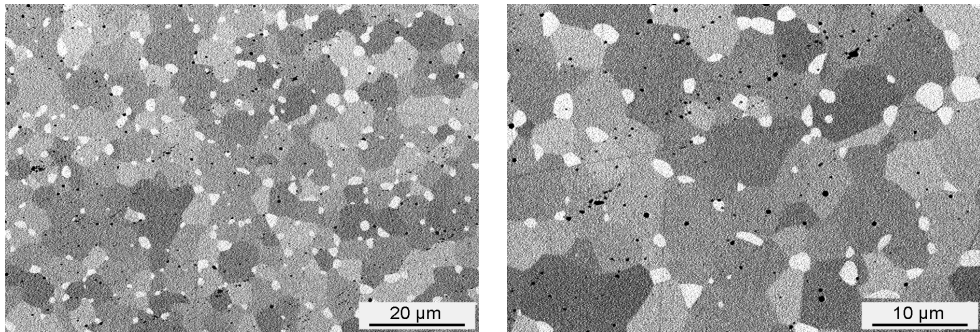


Abb. 50 Querschliff von LWO-Re20, gesintert bei 1500 °C für 12 h, in unterschiedlichen Vergrößerungen (Phenom-REM).

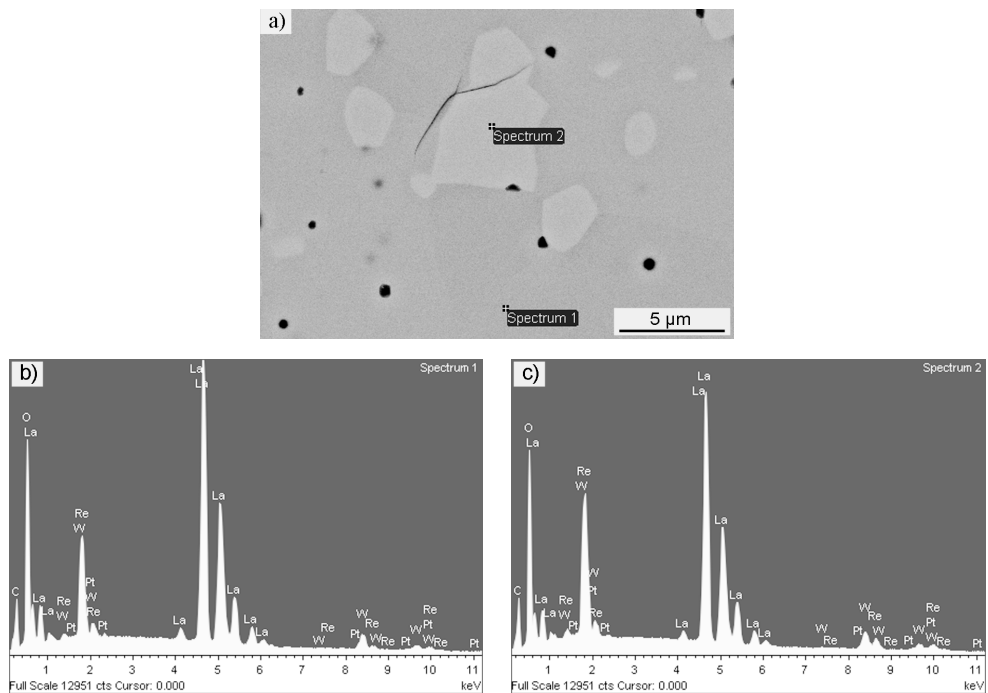


Abb. 51 EDX-Analyse von LWO-Re20, gesintert bei 1500 °C für 12 h; a) REM-Bild mit indizierten Stellen für die EDX-Analyse, b) Spektrum 1, c) Spektrum 2.

Bei der EDX-Analyse des LWO-Re20 (Abb. 51) zeigte sich, dass die dunklere Hauptphase aus LWO bestand. In der hellen Nebenphase fand sich demgegenüber eine Verarmung an Lanthan und eine

Anreicherung von Wolfram und Rhenium, was für die Ausbildung der Phase $\text{La}_6(\text{W},\text{Re})_2\text{O}_{15}$ spricht. Allerdings war dabei das Ergebnis der quantitativen EDX-Analyse bemerkenswert. Dieses ergab, dass sich das Rhenium mehr als doppelt so stark wie das Wolfram in dieser Nebenphase angereichert hat. Wie schon in Kap. 4.2.1 erwähnt, ist eine mögliche Erklärung hierfür, dass die Löslichkeitsgrenze von Rhenium in LWO, bezogen auf den Wolframgehalt, eventuell kleiner ist als 20 mol%. Bei der Herstellung von LWO-Re20 könnte dann nicht alles Rhenium in das Kristallgitter der LWO-Phase mit eingebaut werden, sondern würde ausgelagert werden. Dies kann entweder durch die Anreicherung des Elements an den Korngrenzen oder durch die Bildung einer Zweitphase geschehen. In diesem Fall bildete das überschüssige Rhenium mit weiterem Lanthan und Wolfram die Phase $\text{La}_6(\text{W},\text{Re})_2\text{O}_{15}$.

Eine weitere Erklärung dafür, dass sich das Rhenium bevorzugt im $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ statt in LWO befindet, lässt sich aus den Strukturen der beiden Kristallphasen ableiten. LWO besitzt eine dichtgepackte kubische Struktur. Die Struktur von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ dagegen enthält geordnete $[\text{La-O}]$ -Einheiten, die $(\text{La}_3\text{O}_2)_\infty$ -Doppelketten bilden, sowie ungeordnete $[\text{WO}_{5,5}]$ -Polyeder. Rhenium hat eine Neigung zur Bildung von anorganischen Polymeren mit Ketten- oder Schichtstrukturen (z.B. als Rheniumoxid Re_2O_7). Dadurch lässt sich das Rhenium eventuell einfacher in das $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ als in das LWO einbauen und begünstigt so die Bildung des $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ als Zweitphase.

Die in Abb. 48 und Abb. 50 gezeigten REM-Aufnahmen wurden mit deutlich überhöhtem Kontrast aufgenommen, um die Kornorientierung der Proben darzustellen.

4.2.4. Wasserstofffluss durch Bulkproben aus LWO5,4#P, LWO-Re20 und LWO-Mo20

Für die Messung des Wasserstoffflusses durch eine dichte keramische Membran wurden Proben aus den Pulvern LWO5,4#P, LWO-Mo20 und LWO-Re20 hergestellt und zum Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in Valencia, Spanien geschickt. Hier wurden die Proben in der Dicke reduziert, um den Wasserstofffluss durch das Material zu erhöhen. Dabei war es allerdings nicht möglich, die Proben alle auf exakt die gleiche Dicke zu bringen. Die erhaltenen Dicken waren 900 μm für LWO5,4#P, 850 μm für LWO-Mo20 und 760 μm für LWO-Re20. Aus diesem Grund müssen die Messergebnisse auf die Dicke normiert werden, um sie vergleichen zu können (Kap. 2.3.3).

Die Materialien LWO-Mo20 und LWO-Re20 wurden gewählt, da sie bei der Messung der Gesamtleitfähigkeiten das größte Potential hinsichtlich eines guten Wasserstoffflusses zeigten. Da die Messung des Wasserstoffflusses sehr aufwendig ist, war es nicht möglich, eine große Anzahl der hergestellten Materialien auf ihren Fluss zu testen. Auch wurden die gemessenen Wasserstoffflüsse nur an einer Probe je Material bestimmt und nicht reproduziert.

Der Wasserstofffluss des unsubstituierten LWO5,4#P wurde in allen vier vorgestellten Konfigurationen (Kap. 3.2.10) im Temperaturbereich von 600 °C bzw. 750 °C bis 1000 °C gemessen (Abb. 52a). Mit den unterschiedlichen Konfigurationen sollte der Einfluss des Feuchtegehaltes auf den Wasserstofffluss durch die Membran bestimmt werden.

Der Vergleich der unterschiedlichen Konfigurationen (Benennung: Feuchtegehalt Feed/Feuchtegehalt Sweep.) (s. Abb. 29) zeigt, dass der Wasserstofffluss in dry/dry (Konfiguration 1) nahezu vernachlässigbar ist. Auch wet/dry (Konfiguration 2) zeigt nur einen geringen Wasserstofffluss.

Wet/wet (Konfigurationen 3) und dry/wet (Konfiguration 4) zeigen deutlich höhere Wasserstoffflüsse, wobei der Fluss in dry/wet oberhalb von 850 °C nochmals höher ist als der in wet/wet. Bis 850 °C sind die Flüsse in beiden Konfigurationen etwa gleich. Unterhalb von 700 °C zeigt das Material nahezu keinen Wasserstofffluss mehr. Bei 1000 °C ist der Fluss in wet/wet etwa 10-mal und der in dry/wet etwa 14-mal höher als der in wet/dry. Für wet/wet wurde der Wasserstofffluss außerdem in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Feedgas gemessen (5 % H₂, 20 % H₂, 50 % H₂). Der Wasserstofffluss stieg mit steigendem Wasserstoffgehalt im Feedgas an (Abb. 52b). Dies war zu erwarten, da die Triebkraft für die Protonendiffusion durch den steigenden Wasserstoffgehalt im Feedgas erhöht wird.

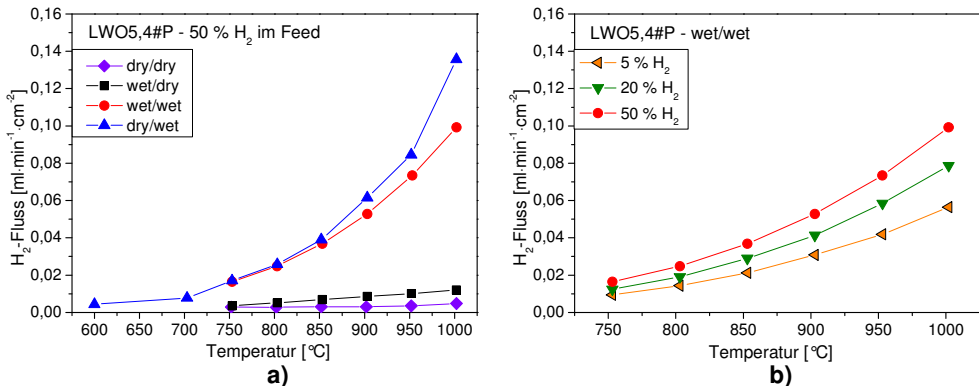


Abb. 52 Wasserstofffluss von LWO5,4#P a) in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt im Feed- und Sweepgas, b) in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Feedgas.

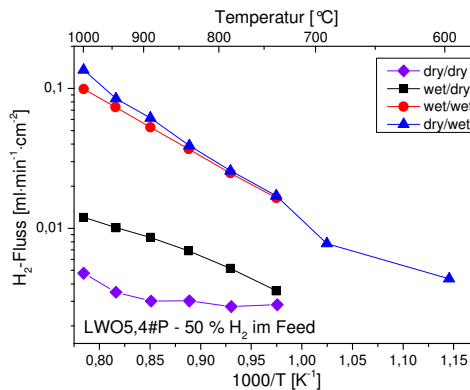


Abb. 53 Arrhenius-Auftragung des Wasserstoffflusses von LWO5,4#P in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt im Feed- und Sweepgas.

Durch die logarithmische Auftragung des Flusses über der reziproken Temperatur (Abb. 53) lässt sich das Arrheniusverhalten des Wasserstoffflusses untersuchen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die unter wet/wet gemessenen Flüsse auf einer Geraden mit einer konstanten Steigung liegen. Unter dry/wet

dagegen ändert die Gerade bei etwa 700 °C bis 750 °C ihre Steigung. Das bedeutet, dass sich der Transportmechanismus unter wet/wet im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert. Unter dry/wet dagegen ändert sich zwischen 700 °C und 750 °C der Transportmechanismus. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen (Kap. 4.1.8) lässt sich sagen, dass im niedrigeren Temperaturbereich der Protonentransport dominiert, während oberhalb von 750 °C die Sauerstoffionendiffusion überwiegt. Weitere Diagramme mit der Auftragung $\log j$ über $1/T$ befinden sich im Anhang.

Die Wasserstoffflüsse von LWO-Mo20 und LWO-Re20 wurden im Temperaturbereich von 500 °C bzw. 550 °C bis 700 °C bestimmt. Der niedrigere Temperaturbereich im Vergleich zu den Messungen an LWO5,4#P wurde gewählt, da dieser Temperaturbereich eher den späteren Anwendungstemperaturen entspricht und außerdem das Dichten der Proben vereinfachte. Da der Wasserstofffluss in dry/dry für LWO5,4#P sehr gering war, wurde diese Konfiguration bei den Messungen der substituierten Materialien nicht mehr verwendet.

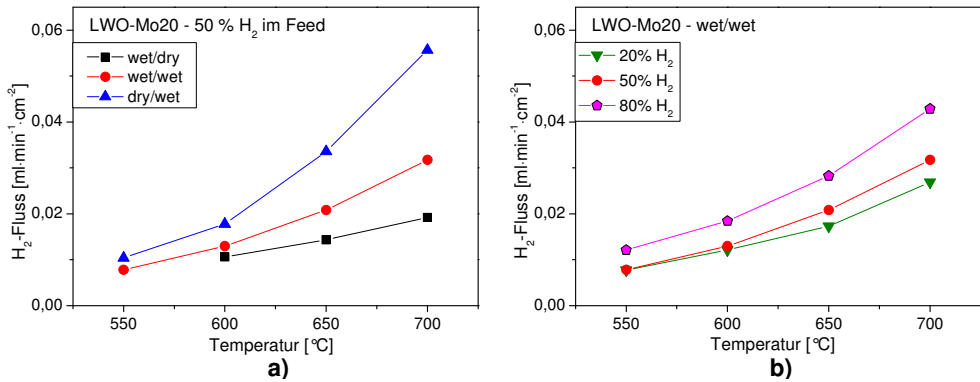


Abb. 54 Wasserstofffluss von LWO-Mo20 a) in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt im Feed- und Sweepgas, b) in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Feedgas.

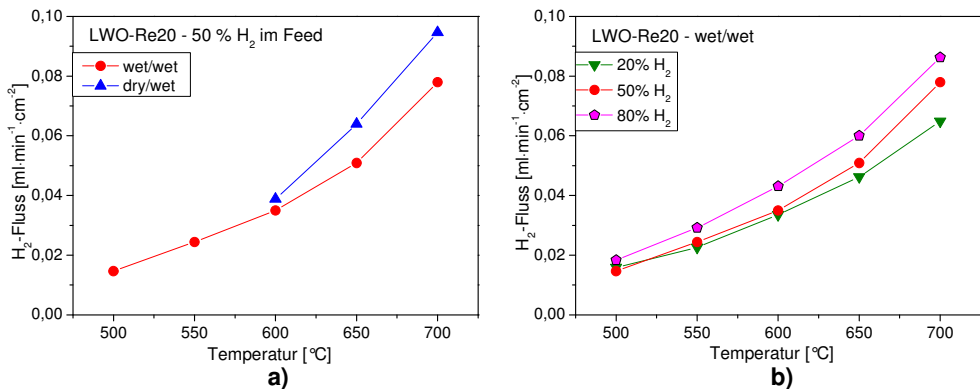


Abb. 55 Wasserstofffluss von LWO-Re20 a) in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt im Feed- und Sweepgas, b) in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Feedgas.

Bei der Messung von LWO-Mo20 (Abb. 54) sowie LWO-Re20 (Abb. 55) zeigten sich die gleichen Zusammenhänge wie beim LWO5,4#P. Auch hier stieg in wet/wet der Wasserstofffluss mit steigendem Wasserstoffgehalt im Feedgas (20 % H₂, 50 % H₂, 80 % H₂) an und der Fluss war unter dry/wet am höchsten. Die Auftragung der Wasserstoffflüsse als log j über 1/T ergab für alle Konfigurationen eine Gerade mit jeweils konstanter Steigung (Diagramme s. Anhang). Damit ändert sich der Transportmechanismus im untersuchten Temperaturbereich nicht.

Für LWO-Mo20 lag der Wasserstofffluss in dry/wet im gesamten Temperaturbereich oberhalb von dem in wet/wet und dieser wiederum oberhalb von dem in wet/dry. Der Wasserstofffluss von LWO-Re20 war oberhalb von 600 °C in dry/wet höher als in wet/wet. Bei 600 °C ergab sich in beiden Konfigurationen etwa der gleiche Wasserstofffluss. Nach dieser Messung kam es zu einem Bruch der Probe, so dass die niedrigeren Temperaturen in wet/wet sowie die gesamte Messreihe in wet/dry nicht mehr gemessen werden konnten.

Für den Vergleich der Wasserstoffflüsse der drei Materialien in wet/wet und dry/wet (Abb. 56) wurden die Messwerte auf die Probendicke normiert. Es zeigte sich, dass die beiden ausgewählten Substitutionen den Wasserstofffluss durch die Membran gegenüber dem unsubstituierten LWO5,4#P in beiden Konfigurationen deutlich erhöhten. Vor allem wiesen die beiden substituierten Materialien auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen schon einen messbaren Wasserstofffluss auf. Während das LWO5,4#P unterhalb von 700 °C keinen nennenswerten Wasserstofffluss mehr aufwies, waren die Wasserstoffflüsse durch LWO-Mo20 und LWO-Re20 erst bei 550 °C bzw. unterhalb von 500 °C auf das gleiche Niveau abgesunken. LWO-Re20 zeigte im gesamten Temperaturbereich den höchsten Wasserstofffluss, gefolgt von LWO-Mo20. Der Fluss des LWO5,4#P lag deutlich darunter.

Der Vergleich der Flüsse unter dry/wet bei 700 °C ergab für LWO5,4#P einen Fluss von $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Mit LWO-Mo20 erhöhte er sich auf $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und LWO-Re20 besaß mit $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ den höchsten Fluss, der etwa 10mal höher war als der des unsubstituierten Materials. Um mit LWO5,4#P einen ähnlichen Wasserstofffluss wie mit LWO-Re20 zu erreichen, benötigt man bei den gleichen Randbedingungen eine Temperatur von etwa 950 °C.

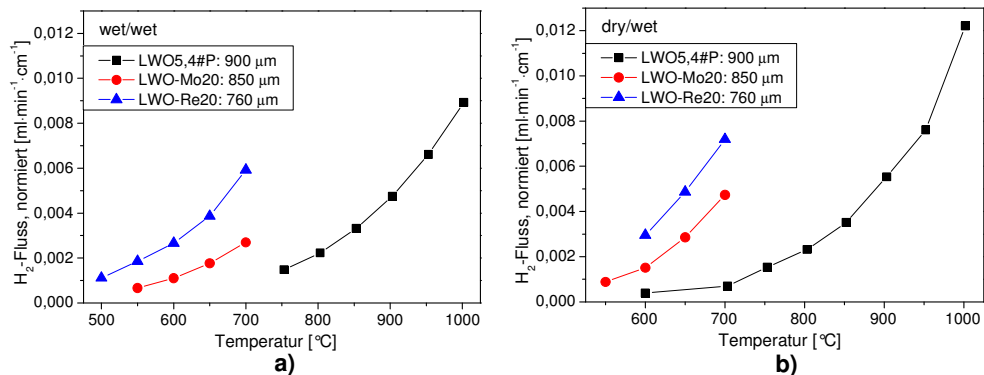


Abb. 56 Vergleich der normierten Wasserstoffflüsse von LWO5,4#P, LWO-Mo20 und LWO-Re20 in Abhängigkeit von der Temperatur a) in Konfiguration 3 (wet/wet), b) in Konfiguration 4 (dry/wet).

Der Anstieg des Wasserstoffflusses mit steigendem Wasserstoffgehalt im Feedgas entspricht der Permeationsgleichung nach Wagner (Gleichung 37). Danach ist der Wasserstofffluss durch eine Membran proportional zum Logarithmus des Quotienten aus dem Wasserstoffpartialdruck auf der Feed- und auf der Sweepseite [ESCO11].

$$j_{H_2} \propto \ln \frac{p_{H_2,Feed}}{p_{H_2,Sweep}} \quad (49)$$

Diese Proportionalität gilt unter der Annahme, dass der Wasserpartialdruck auf beiden Seiten der Membran gleich ist und dass die partiellen Leitfähigkeiten ($\sigma_{O^{2-}}$, σ_{H^+} und σ_{el}) im betrachteten p_{O_2} -Bereich konstant sind [ESCO11].

In **dry/dry** (Konfiguration 1) befand sich die Membran auf beiden Membranseiten im Gleichgewicht mit einem trockenen Gas. Da in trockener, reduzierender Atmosphäre die Sauerstoffleerstellen gegenüber den Hydroxiddefekten dominieren (Kap. 2.2), war die Konzentration an Hydroxiddefekten in der Membran in dieser Konfiguration sehr gering. Dies war auch bei der Messung der Gesamtleitfähigkeit erkennbar, die in trockener Atmosphäre deutlich geringer gewesen ist als in feuchter Atmosphäre (vergleiche Kap. 4.1.7). Durch die geringe Hydroxiddefektkonzentration in der Membran war nur eine sehr geringe Protonendiffusion möglich. (Zu den Zuständen in den einzelnen Konfigurationen s. auch Tabelle 10)

Da in **wet/dry** (Konfiguration 2) die Feedseite der Membran im Gleichgewicht mit feuchtem Gas stand, die Sweepseite jedoch mit trockenem Gas, kam es hier zu einem Gradienten der Hydroxiddefektkonzentration über die Dicke der Membran. Auf der Feedseite war die Hydroxiddefektkonzentration deutlich größer als auf der Sweepseite. Dadurch wurde die Protonendiffusion in Richtung Sweepseite der Membran behindert. Außerdem war der Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite höher als auf der Sweepseite. Dadurch kam es zusätzlich zu einer Sauerstoffionendiffusion in Richtung Sweepseite. Dies resultierte in einer Netto-Diffusion von Wasser. Der Wasserstofffluss durch die Membran ergab sich aus der Differenz aus Protonendiffusion und Sauerstoffionendiffusion [MATS05].

$$j_{H_2} = \frac{1}{2} j_{H^+} - j_{O^{2-}} \quad (50)$$

Bei **wet/wet** (Konfiguration 3) waren beide Seiten der Membran befeuchtet. Dadurch war die Konzentration der Hydroxiddefekte im Material groß (Kap. 2.2) und die Protonendiffusion durch das Material war gegenüber wet/dry deutlich erhöht. Der Sauerstoffpartialdruck war im Gegensatz zu wet/dry auf der Sweepseite höher als auf der Feedseite, wodurch es zu einer Sauerstoffionendiffusion in Gegenrichtung zur Protonendiffusion kam. Dies führte zusätzlich zum eigentlichen Wasserstofftransport nach Kap. 2.3.3 zu einer Wasserstoffproduktion durch Wasseraufspaltung auf der Sweepseite der Membran, die mit einer Wasserproduktion auf der Feedseite einherging (Abb. 14, Abb. 15). Der Wasserstofffluss durch die Membran ergab sich aus der Summe der Protonendiffusion und der Sauerstoffionendiffusion [MATS05].

$$j_{H_2} = \frac{1}{2} j_{H^+} + j_{O^{2-}} \quad (51)$$

Limitiert war der Wasserstofffluss durch die Elektronenleitfähigkeit bzw. die ambipolare Leitfähigkeit des Materials.

In **dry/wet** (Konfiguration 4) war die Konzentration der Hydroxiddefekte auf der trockenen Feedseite geringer als auf der feuchten Sweepseite. Damit wurde die Protonendiffusion in Richtung Sweepseite nicht behindert, könnte allerdings etwas kleiner sein als in wet/wet. Der Sauerstoffpartialdruckgradient zwischen Feed- und Sweepseite war größer als in wet/wet, wodurch auch die Sauerstoffionendiffusion in Richtung Feedseite und damit die Wasseraufspaltung erhöht wurde.

Ob der Wasserstofffluss in wet/wet oder in dry/wet höher ist, hängt davon ab, ob die Zunahme der Sauerstoffionendiffusion und der Wasseraufspaltung oder die Abnahme der Protonendiffusion dominiert. In Tabelle 10 sind die Partialdruckverhältnisse zwischen beiden Membranseiten und die Diffusionsrichtungen der einzelnen Ladungsträger in den verschiedenen Konfigurationen der Wasserstoffflussmessung zusammengefasst.

Tabelle 10 Partialdruckgradienten zwischen beiden Membranseiten und Diffusionsrichtungen der einzelnen Ladungsträger in den verschiedenen Konfigurationen der Wasserstoffflussmessung.

(>/<: Partialdruck ist auf der Feedseite größer/kleiner als auf der Sweepseite; →/←: Ladungsträger wandern in Richtung Sweepgasstrom/Feedgasstrom)

	Konf. 1 dry/dry	Konf. 2 wet/dry	Konf. 3 wet/wet	Konf. 4 dry/wet
	Feed – Sweep	Feed – Sweep	Feed – Sweep	Feed – Sweep
P_{H_2}	>	>	>	>
P_{H_2O}	=	>	=	<
P_{O_2}	<	>	<	<
H^+	→	→	→	→
O^{2-}	-	→	←	←
e^-	→	←→	→	→
$c(OH_O^\bullet)$	klein	>	=	<

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Lanthan-Wolframatn lag der Wasserstofffluss bei LWO-Mo20 im gesamten Temperaturbereich in dry/wet über dem in wet/wet. Bei diesem Material war, wie in Kap. 4.2.2 gezeigt, die Sauerstoffionenleitfähigkeit gegenüber der Protonenleitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich erhöht. Bei LWO-Re20 und LWO5,4#P dagegen war der Wasserstofffluss in dry/wet gegenüber dem in wet/wet nur bei den hohen Temperaturen erhöht. Bei Temperaturen unterhalb von 650 °C für LWO-Re20 und 850 °C für LWO5,4#P waren die Wasserstoffflüsse in beiden Konfigurationen nahezu identisch. Hier war die Sauerstoffionenleitfähigkeit nur bei den hohen Temperaturen dominierend. Bei den niedrigeren Temperaturen dagegen dominierte die Protonenleitfähigkeit.

Das unsubstituierte Lanthan-Wolframat besaß unterhalb von 700 °C in allen Konfigurationen einen Wasserstofffluss, der kleiner war als der Messfehler. Dies lässt sich damit erklären, dass das Material

in diesem Temperaturbereich ein fast reiner Protonenleiter ist. Damit fehlte die Elektronenleitfähigkeit, die zum Ladungsausgleich für einen Wasserstofffluss notwendig ist. Insgesamt ist der Wasserstofffluss der substituierten Lanthan-Wolframate gegenüber LWO5,4#P erhöht, da sowohl die Sauerstoffionenleitfähigkeit als auch die Elektronenleitfähigkeit dieser Materialien gegenüber dem unsubstituierten Grundmaterial erhöht sind. Vor allem sind diese partiellen Leitfähigkeiten auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen schon vorhanden, so dass die Wasserstoffflüsse schon bei diesen niedrigeren Temperaturen deutlich erhöhte Werte zeigen.

4.2.5. Mikrostruktur nach den Flussmessungen

Nach den Flussmessungen wurden die verwendeten Membranen aus LWO5,4#P, LWO-Mo20 und LWO-Re20 mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Durch die XRD-Untersuchungen wurden keinerlei Veränderungen der Materialien festgestellt (Abb. 57). LWO5,4#F und LWO-Mo20 lagen weiterhin einphasig vor, während LWO-Re20 weiterhin Spuren der Zweitphase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ aufwies. Die unterschiedlichen Verhältnisse der Reflexhöhen sowie das starke Untergrundrauschen liegen daran, dass die Messungen direkt an den Membranen und nicht an Pulverproben durchgeführt wurden, so dass teilweise Vorzugsrichtungen vorliegen können. Die REM-Aufnahmen für LWO5,4#P und LWO-Mo20 zeigten keinerlei Änderungen. Bei LWO-Re20 waren allerdings viele kleine Poren zu erkennen, die vor der Flussmessung nicht in dieser Häufung zu finden waren (Abb. 58).

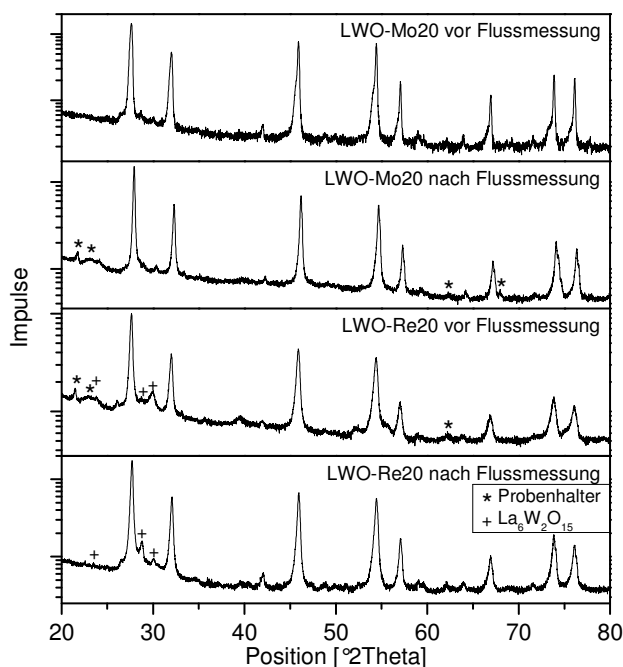


Abb. 57 XRD-Analysen von LWO-Mo20 und LWO-Re20 vor und nach den Flussmessungen.

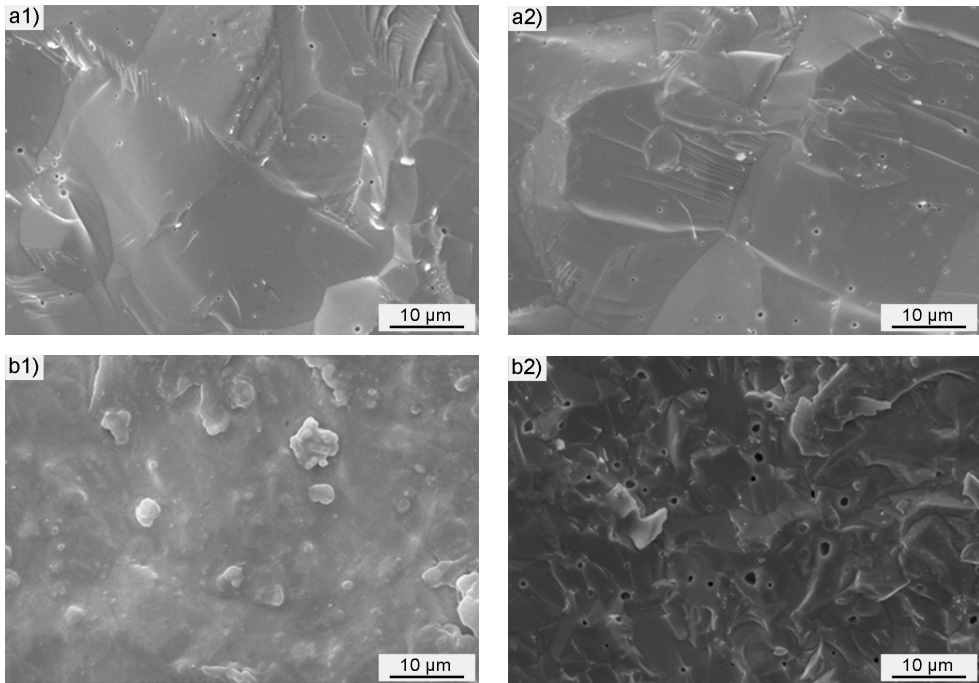


Abb. 58 REM-Aufnahmen von a) LWO-Mo20 und b) LWO-Re20 1) vor und 2) nach den Flussmessungen.

Anschließend wurden die verwendeten Membranen an das Ernst-Ruska-Centrum (ER-C) für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen in Jülich gegeben, wo TEM-Untersuchungen an den Proben durchgeführt wurden.

Die Membran aus LWO5,4#P blieb während der Flussmessungen unverändert, was bedeutet, dass die Struktur unter den Einsatzbedingungen stabil war (Abb. 59a).

Die LWO-Mo20-Membran zeigte an der Oberfläche eine etwa 1 µm dicke Zone, die weniger homogen war als weiter innen gelegene Bereiche der Probe (Abb. 59b). Anteile einer Zweitphase waren in der Probe jedoch nicht zu erkennen. Der Riss in Abb. 59b ist auf die Probenpräparation zurückzuführen.

Bei der Analyse von LWO-Re20 fanden sich viele Poren (Abb. 60), was sich mit dem Befund aus dem REM deckt. Die Porendurchmesser lagen im Bereich von 50 nm bis 100 nm. Bemerkenswert dabei ist, dass diese Poren gehäuft in einigen der Kristallite und nicht verteilt in der gesamten Probe vorlagen. Die Poren besaßen alle eine eckige Form und enthielten kleine Partikel im Inneren (gekennzeichnet durch Pfeile in der Abbildung). Hierbei handelte es sich um Ablagerungen aus reduziertem metallischem Re.

Außerdem fiel auf, dass in fast allen Kristalliten kurze Linien auftraten, bei denen es sich um Versetzungen oder Stapelfehler in der Kristallstruktur handelt. Dieser Befund spricht für eine starke mechanische Verformung der Kristallite, die wahrscheinlich durch eine Änderung der Kristallstruktur bei hohen Temperaturen unter reduzierenden Bedingungen in das Material eingebracht wurde. Die

maximale Temperatur der Probe unter reduzierenden Bedingungen lag bei 780 °C. Eine Zweitphase wurde in den mit dem TEM untersuchten Bereichen nicht gefunden.

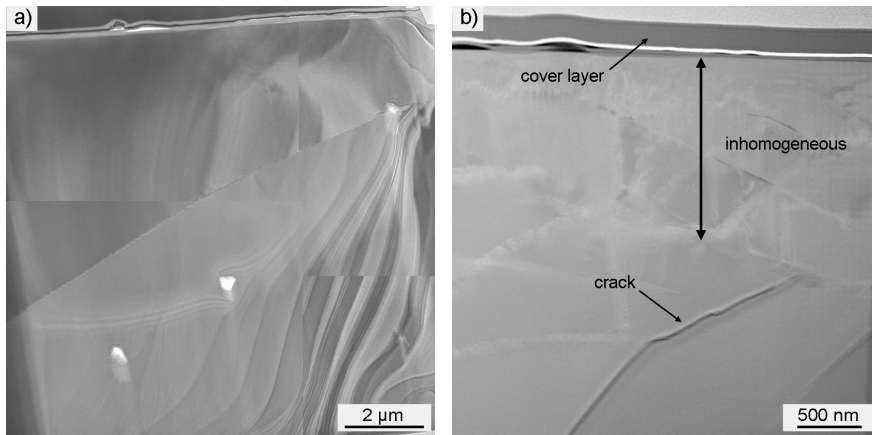


Abb. 59 TEM-Aufnahmen von a) LWO5,4#P, b) LWO-Mo20 nach der Messung des Wasserstoffflusses. (Die weniger homogene Zone ist durch den Pfeil gekennzeichnet.)

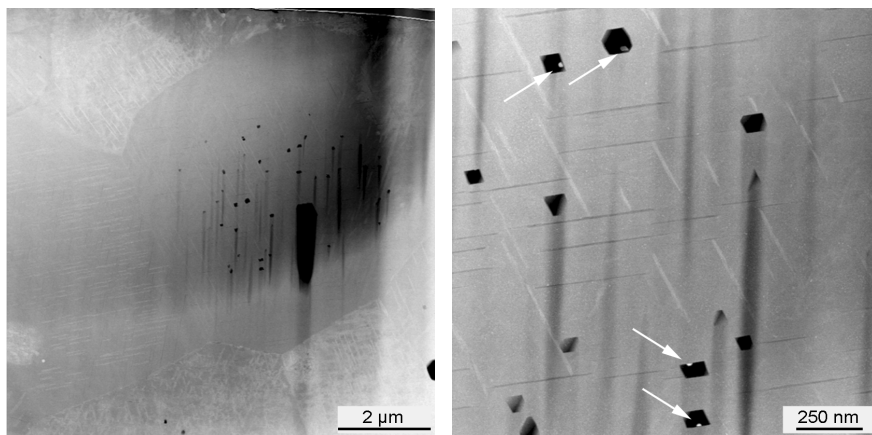


Abb. 60 TEM-Aufnahmen von LWO-Re20 nach der Messung des Wasserstoffflusses in unterschiedlichen Vergrößerungen. (Die Pfeile deuten auf die Partikel aus metallischem Rhenium in den Poren der Probe.)

4.3. Substratgestützte Membranen

4.3.1. Membranen mit artfremdem Substratmaterial

Zur Herstellung von asymmetrischen Membranen, bestehend aus einer dünnen, dichten Funktionsschicht und einem porösen Substrat, wurde zunächst versucht, ein kommerziell erhältliches Material als Substratwerkstoff einzusetzen.

Um als Substratmaterial infrage zu kommen, muss das Material zwei Voraussetzungen erfüllen: Zum einen darf es nicht mit dem LWO der Funktionsschicht unter Bildung unerwünschter Kristallphasen reagieren. Zum anderen muss sein thermischer Ausdehnungskoeffizient mit dem des LWO zusammenpassen (Kap. 2.7).

Als mögliche Substratwerkstoffe wurden yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (8YSZ), ein Komposit aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid und Nickeloxid (8YSZ+NiO), Magnesiumoxid (MgO) und Cer-Gadolinium-Oxid (CGO) ausgewählt, da diese aus den SOFC-Aktivitäten im IEK-1 bereits gut untersucht und einfach erhältlich sind.

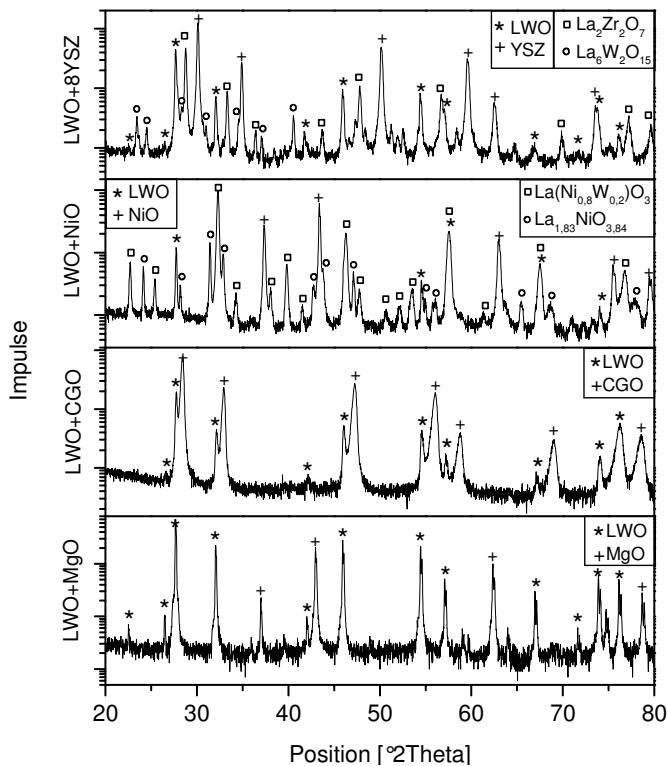


Abb. 61 Diffraktogramme der Reaktivitätsuntersuchungen zwischen LWO_{5,4#F} und möglichen Substratmaterialien nach Temperaturbehandlung bei 1400 °C, 5 h.

Zur Prüfung der Reaktivität zwischen den möglichen Substratwerkstoffen und LWO wurden Pulver des möglichen Substratwerkstoffs mit LWO_{5,4#F}-Pulver im Verhältnis 1:1 gemischt und die Mischungen in Platin-Tiegeln erhitzt. Mithilfe einer anschließenden XRD-Analyse wurden die Pulvermischungen auf eine mögliche Fremdphasenbildung untersucht.

Bis zu einer Temperatur von 800 °C fand bei keiner der Pulvermischungen eine mittels Röntgendiffraktometrie detektierbare Phasenneubildung statt. Ab 1100 °C allerdings bildeten sich sowohl bei NiO als auch bei 8YSZ Fremdphasen aus, so dass diese Materialien als Substratwerkstoffe nicht in Frage kamen. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abb. 61 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Reaktivitäten ist in Tabelle 11 zu finden.

Tabelle 11 Reaktivität von LWO_{5,4#F} mit möglichen Substratmaterialien.

Substrat- Werkstoff	600 °C 12 h	800 °C 12 h	1100 °C 5 h	1400 °C 5 h
MgO	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung
CGO	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung
NiO	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung	La(Ni _{0,8} W _{0,2})O ₃ , La _{1,83} NiO _{3,84}	La(Ni _{0,8} W _{0,2})O ₃ , La _{1,83} NiO _{3,84}
8YSZ	keine Fremd- phasenbildung	keine Fremd- phasenbildung	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇

Um Aussagen über eine mechanische Kompatibilität zwischen Substratwerkstoff und LWO als Funktionsschicht zu treffen, wurden die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Materialien verglichen. Dabei ist zu beachten, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrates im Zweifelsfall etwas größer sein sollte als der der Funktionsschicht, damit beim Abkühlen nach der Sinterung in der Funktionsschicht Druckspannungen und keine Zugspannungen auftreten, da Zugspannungen zu Rissbildungen und damit zu Leckagen in der dünnen Funktionsschicht führen können (Kap.2.7).

Der Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 62) zeigte, dass die Ausdehnung von reinem 8YSZ geringer war als die von LWO. Bei 8YSZ+NiO lag der thermische Ausdehnungskoeffizient ab etwa 250 °C – 300 °C oberhalb von dem von LWO. Oberhalb von 350 °C verliefen die beiden thermischen Ausdehnungen dann in etwa parallel zueinander. Der Ausdehnungskoeffizient von CGO verlief bis zu einer Temperatur von etwa 600 °C relativ parallel zu dem von LWO. Bei höheren Temperaturen allerdings stieg er plötzlich sehr stark an und die Differenz der beiden Koeffizienten wurde schnell sehr groß. Der starke Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten von CGO oberhalb von etwa 600 °C ist auf die chemische Dehnung des Materials zurückzuführen [FAGG06]. Dabei werden verstärkt Sauerstoffleerstellen in das Material eingebaut, was zu einer

massiven Gitteraufweitung führt. Dieses Verhalten ist typisch für gute Sauerstoffionenleiter [KRIE10]. Die thermische Dehnung von MgO lag oberhalb von der von LWO mit einer etwas größeren Steigung, so dass die Differenz der Koeffizienten mit steigender Temperatur langsam größer wurde.

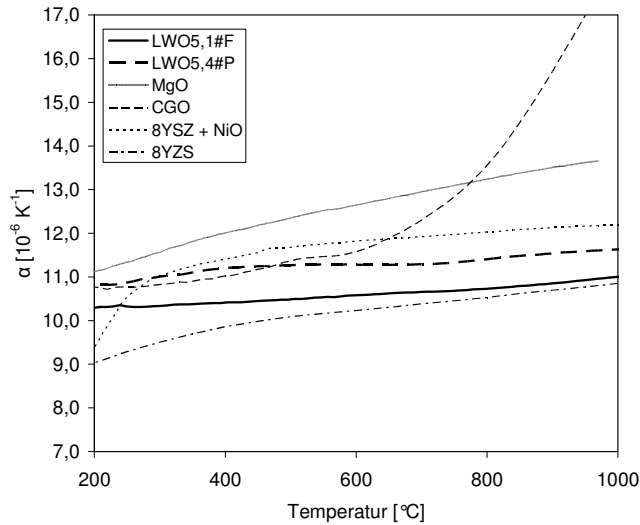


Abb. 62 Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von LWO und möglichen Substratmaterialien.

Bezüglich der thermischen Ausdehnungen kamen also MgO oder ein Komposit aus 8YSZ und NiO als Substratmaterial infrage. Da 8YSZ und NiO aber aufgrund der Reaktivität mit LWO nicht als Substratmaterial einsetzbar waren, blieb aus den vorausgewählten möglichen Substratmaterialien nur MgO übrig.

Für erste Versuche mit MgO als Substratmaterial wurde stranggepresstes MgO verwendet, das von HITK (Hermsdorfer Institut für technische Keramik, heute Fraunhofer IKTS Standort Hermsdorf) hergestellt wurde (Abb. 63).

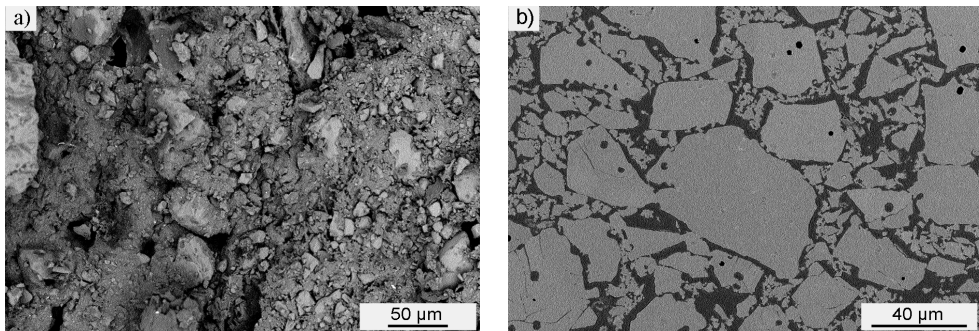


Abb. 63 Querschliff von MgO, stranggepresst bei HITK: a) ungesintert, b) bei 1400 °C für 3 h gesintert (Phenom-REM).

Die hergestellten Stränge hatten eine Breite von 2 cm. Es wurden Proben mit einer Länge von etwa 3 cm abgetrennt. Diese wurden teilweise vorgesintert und teilweise direkt ungesintert verwendet. Dann wurde mittels Siebdruck eine Schicht einer LWO-Paste mit einer Nassschichtdicke von 100 μm bzw. 150 μm auf die MgO-Substrate aufgebracht und der Verbund wurde bei 1400 °C für 3 h gesintert. Allerdings waren diese ersten Herstellungsversuche nicht erfolgreich. Es kam beim Abkühlen nach der Sinterung zu einer vollständigen Delamination der Funktionsschicht aus LWO (Abb. 64). In der Abbildung ist eine dunkelbraune Verfärbung in dem Bereich zu erkennen, auf dem ursprünglich die LWO-Schicht aufgebracht war, während die beige LWO-Schicht nach unten verrutscht ist. XRD-Analysen dieses braunen Bereichs des MgO-Substrates sowie der Unterseite der LWO-Schicht ergaben keinerlei Phasenneubildungen. In einem anschließenden Temperschritt des MgO-Substrates ohne aufliegende LWO-Schicht bei 1000 °C unter Luft entfärbte sich das MgO-Substrat wieder vollständig. Von daher ist von keiner dauerhaften Veränderung an der Kontaktfläche zwischen MgO und LWO auszugehen. Wodurch diese braune Verfärbung im Endeffekt auftrat, ließ sich jedoch nicht abschließend klären. Eine Möglichkeit wäre, dass es sich um einen Sauerstoffausbau aus dem MgO-Gitter handelt, der zu einer Änderung der optischen Eigenschaften des Materials führt.

Es ist anzunehmen, dass es durch die nicht stattfindenden Wechselwirkungen zwischen MgO und LWO zu keiner Interdiffusion zwischen den beiden Materialien kam, die für eine gute Haftung zwischen dem verwendeten MgO-Substrat und der aufgetragenen LWO-Schicht gesorgt hätte. Somit musste alleine eine mechanische Verklammerung für die notwendige Haftung sorgen. Wahrscheinlich war die Oberfläche des MgO zu glatt und die mechanische Haftung damit nur ungenügend ausgeprägt. Für diese geringe Haftung war die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von MgO und LWO doch zu groß, so dass die beim Abkühlen induzierten Spannungen direkt zu einer vollständigen Delamination der LWO-Schicht führten.

Diese ersten Versuche mit MgO als Substratmaterial zeigten, dass die Verwendung eines artfremden Substrates nicht ohne weiteres zu dem gewünschten Erfolg führte. Daher wurde beschlossen, dass es besser ist, das Substrat aus arteigenem Material herzustellen, also sowohl Substrat als auch Funktionsschicht aus LWO zu fertigen.

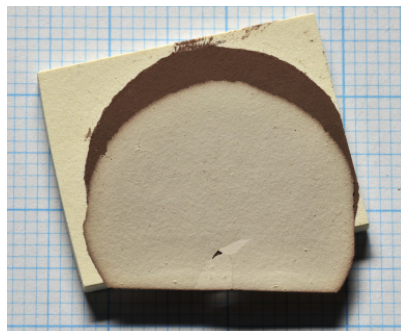


Abb. 64 MgO-Substrat mit siebgedruckter LWO-Funktionsschicht nach der Sinterung bei 1400 °C, 3 h.

4.3.2. Membranen mit arteigenem Substratmaterial

Die Herstellung von asymmetrischen Membranen mit arteigenem Substrat erfolgte über das Foliengießen. Als Pulver wurde ein mittels Festkörperreaktion hergestelltes $\text{LWO}_{5,4}\text{F}$ verwendet, das nach der Herstellung aufgemahlen wurde. Es wurden nacheinander zwei Pulverchargen verwendet. Die mittleren Korngrößen sowie die spezifischen Oberflächen sind in Kap. 4.1.3 dargestellt.

Funktionsschicht

Als erstes wurde die Schlicker Rezeptur für die Funktionsschicht durch Anpassung der Zugabemengen der organischen Zusätze dahingehend optimiert, dass es gelang, rissfreie Abgüsse mit Rakelspaltweiten von $100\text{ }\mu\text{m}$ (F100) und $500\text{ }\mu\text{m}$ (F500) abzugießen (Abb. 65). Die angepasste Schlicker Rezeptur ist Tabelle 12 zu entnehmen. Die Grünfolien besaßen nach dem Trocknen eine Dicke von $30\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $160\text{ }\mu\text{m}$. Aus ihnen wurden Proben mit einem Durchmesser von 28 mm ausgestanzt, um sie bei $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 h zu sintern (Heizrate: 2 K/min) (Abb. 66) und im Anschluss zu untersuchen. Die Maße der Proben vor und nach der Sinterung sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Bei den Proben aus F100 ließen sich auf Grund der Brüchigkeit nicht alle Werte ermitteln.

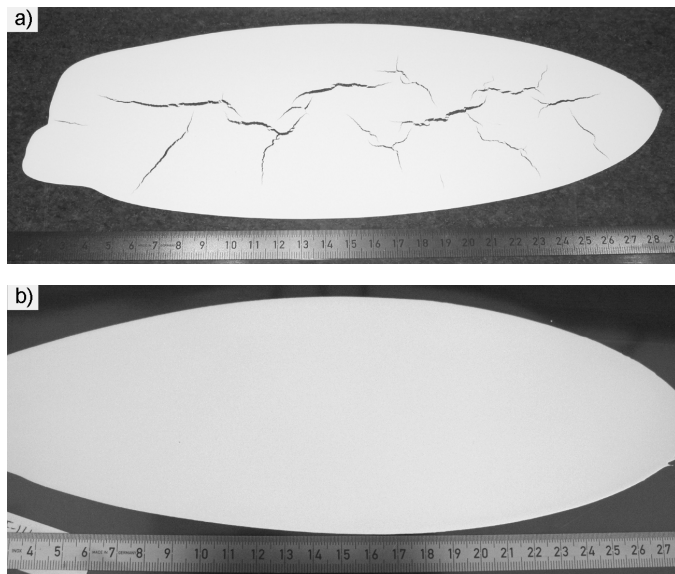


Abb. 65 Abguss von F500 (Funktionsschicht mit Rakelspaltweite von $500\text{ }\mu\text{m}$) a) vor, b) nach der Optimierung des Gießschlickers.

Tabelle 12 Schlicker Rezeptur für die Herstellung von Funktionsschicht und Substrat (in Gew.-%, bezogen auf das Pulvergewicht).

		Funktions- schicht F	Substrat S15	Substrat S20	Substrat S25
Pulver	LWO5,4	100 %	100 %	100 %	100 %
Porenbildner	Reisstärke	-	15 Gew.-%	20 Gew.-%	25 Gew.-%
		-	41,4 Vol.-%	48,5 Vol.-%	54,1 Vol.-%
Lösungsmittel	Methylethylketon	27,01 %	29,33 %	35,57 %	39,88 %
Lösungsmittel	Ethanol	13,91 %	15,11 %	18,33 %	20,55 %
Dispergiermittel	Nuosperse FX 9086	1,5 %	2,0 %	2,1 %	2,2 %
Plastifizierer	Solusolv S-2075	3,0 %	7,0 %	9,1 %	9,4 %
Binder	PVB-98	6,0 %	8,0 %	10,3 %	10,7 %
Plastifizierer	PEG 400	3,0 %	4,0 %	5,2 %	5,3 %
Pulvergehalt im Schlicker		17,9 Vol.-%	11,2 Vol.-%	11,6 Vol.-%	10,5 Vol.-%
Feststoffgehalt im Schlicker (Pulver + Porenbildner)		17,9 Vol.-%	19,1 Vol.-%	22,5 Vol.-%	22,9 Vol.-%
Feststoffgehalt in der Grünfolie (Pulver + Porenbildner)		52,3 Vol.-%	54,2 Vol.-%	51,5 Vol.-%	53,5 Vol.-%

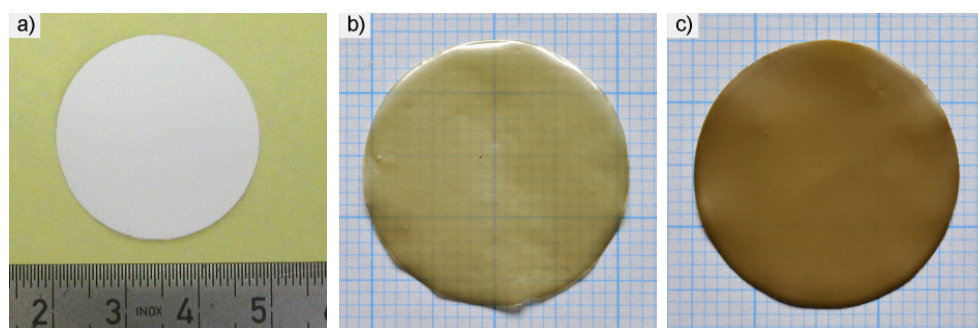


Abb. 66 Proben aus dem Abguss für die Funktionsschicht: a) ausgestanzte Grünfolie aus F100, b) gesinterte Probe aus F100, c) gesinterte Probe aus F500.

Tabelle 13 Maße von grünen und gesinterten Proben aus den Abgüssen für die Funktionsschicht.

	Abguss F100	Abguss F500
Spaltweite	100 μm	500 μm
\varnothing (grün)	28,3 mm	28,3 mm
d (grün)	30 μm	160 μm
m (grün)	0,06 g	0,32 g
\varnothing (gesintert)	21,7 mm	21,6 mm
d (gesintert)	-	120 μm
m (gesintert)	-	0,276 g
m-Verlust	-	16,2 %
lineare \varnothing -Schwindung	23,3 %	23,7 %

Nach dem Sintern wurde eine der Proben aus F500 im REM untersucht (Abb. 67). Bei der Untersuchung der Oberfläche wurden Korngrößen der Probe im Bereich von 5 μm bis 25 μm ermittelt. Im Querschliff zeigte sich eine Porosität von 0,8 % mit einer Porengröße von unter 2 μm .

Außerdem wurde versucht, die Leckraten der gesinterten Proben zu bestimmen. Die meisten Proben zerbrachen allerdings während der Messung aufgrund ihrer geringen Dicke; es ließ sich nur eine einzige Probe vermessen. Diese besaß eine Leckrate von $Q_{\text{Leck}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

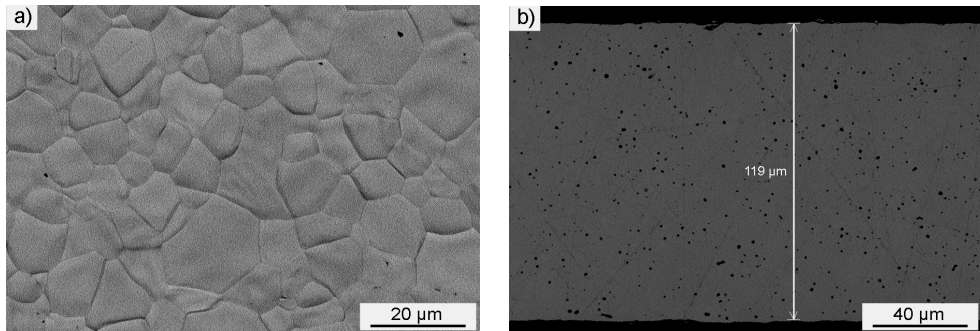


Abb. 67 a) Oberfläche, b) Querschliff einer bei 1500 °C für 12 h gesinterten Probe aus F500 (Phenom-REM).

Substrat

Für die Herstellung des porösen Substrates wurde Reisstärke als Porenbildner eingesetzt. Die Partikelgröße der Reisstärke lag zwischen 2 μm und 8 μm mit $D_{50} = 4,4 - 4,8 \mu\text{m}$ [GREG06]. Um eine gute Rieselfähigkeit zu gewährleisten, lag die Reisstärke als Granulat mit einer mittleren Granulatgröße von 17 μm vor (Abb. 68). Die Granulate wurden während der Misch- und Mahlvorgänge bei der Herstellung des Gießschlickers aufgebrochen.

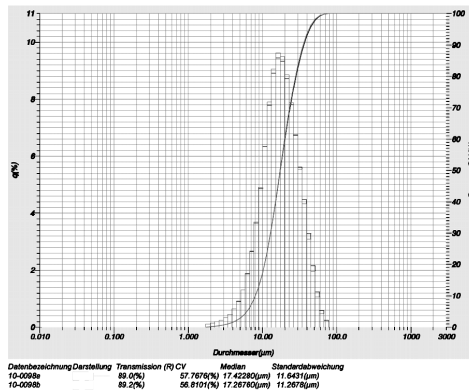


Abb. 68 Granulatgrößenverteilung der granulierten Reisstärke Remy FG.

Es wurden nacheinander Ansätze mit 15 Gew.-% (S15), 20 Gew.-% (S20) und 25 Gew.-% (S25) Reisstärke hergestellt und die Schlicker Rezepturen durch Erhöhung des Organikanteils so angepasst (Tabelle 12), dass bei einer Rakelspaltweite von 1000 µm rissfreie Abgüsse entstanden (Abb. 69). Die aus den Grünfolien ausgestanzten Proben wurden vor und nach der Sinterung vermessen und ihre spezifische Gasdurchlässigkeit wurde bestimmt. Außerdem wurde die Porosität der Proben aus Aufnahmen mit dem REM ermittelt (Tabelle 14).

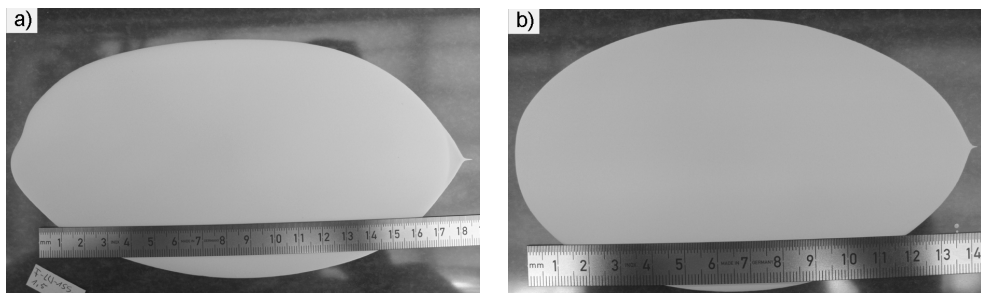


Abb. 69 Abgüsse der Substratschlicker a) S20, b) S25.

Die aus den Probenmaßen errechnete lineare Schwindung der Substrate lag zwischen 27 % und 30 %. Die Porosität stieg mit zunehmendem Reisstärkeanteil im Schlicker von 16 % auf 30 % (Abb. 70). Die spezifische Gasdurchlässigkeit konnte durch die Erhöhung der Porosität von $D_s = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ auf $D_s = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ erhöht werden. Als Vergleich dienten spezifische Gasdurchlässigkeiten von SOFC-Substraten, die über das Coat-Mix-Verfahren im IEK-1 gefertigt wurden [SCHA10]. Deren spezifische Gasdurchlässigkeit lag bei $D_s = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$. Der Vergleich zeigte, dass die hergestellten Substrate über eine ausreichende Gasdurchlässigkeit und damit auch über eine ausreichende Porosität verfügten.

Tabelle 14 Maße und Eigenschaften von grünen und gesinterten Proben aus den Abgüssen für die Substratschicht.

	S15	S20	S25
Reisstärkegehalt	15 Gew.-%	20 Gew.-%	25 Gew.-%
d (grün)	370 µm	370 µm	400 µm
d (gesintert)	270 µm	270 µm	290 µm
Ø (grün)	28,3 mm	28,3 mm	28,3 mm
Ø (gesintert)	19,8 mm	20,6 mm	20,1 mm
lineare Schwindung	30,0 %	27,2 %	29,0 %
spez. Gasdurchl. D_s	$2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$	$3,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$	$3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$
Porosität Φ	16 %	26 %	30 %

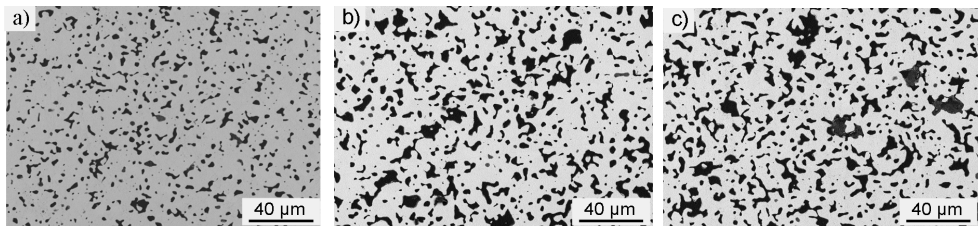


Abb. 70 REM-Aufnahmen von Substraten, gesintert bei 1500 °C, 12 h a) S15, b) S20, c) S25 (Phenom-REM).

Sinterschwindung

Die Sinterschwindung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde sowohl für die Funktionsschicht F500 als auch für das Substrat S25 ermittelt (Abb. 71). Die Schwindung der Proben erfolgte in zwei Schritten. Der erste Schritt ging mit dem Ausbrennen der Organik aus dem Material einher. Er begann bei Temperaturen um 60 °C und endete etwa bei 330 °C. Der zweite Schritt, der mit der eigentlichen Sinterung korreliert, startete bei der Funktionsschicht bei etwa 1100 °C. Bei dem Substrat trat die sichtbare Schwindung erst etwas später, ab etwa 1200 °C auf. Bei beiden Proben war die Schwindung mit Erreichen der Maximaltemperatur von 1500 °C nicht abgeschlossen, sondern setzte sich während der gesamten 12-stündigen Haltezeit und auch während des Abkühlens noch fort. Die gesamte Schwindung lag für das Substrat S25 bei 29,1 % und war damit größer als die Schwindung der Funktionsschicht F500 mit 25,4 %.

Für die Herstellung einer asymmetrischen Membranstruktur ist es ein gewünschter Effekt, dass das Substrat stärker schwindet als die Funktionsschicht. Durch diesen Effekt zieht das Substrat die Funktionsschicht mit zusammen und hilft auf diese Weise bei der benötigten Verdichtung der Funktionsschicht, die am Ende gasdicht sein soll.

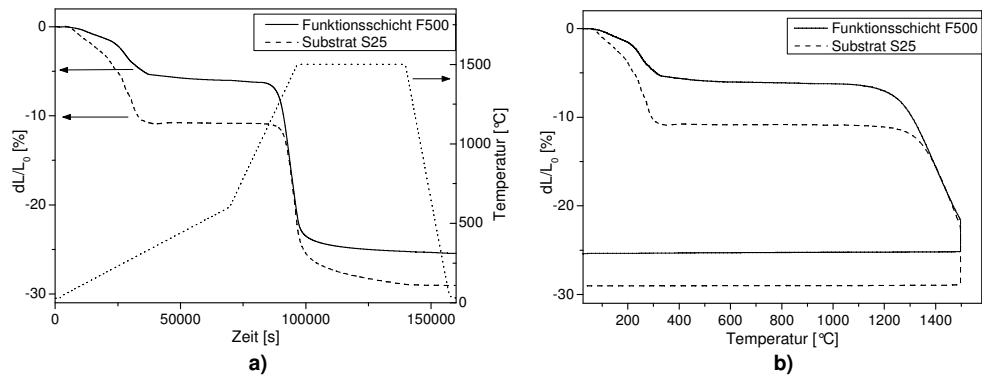


Abb. 71 Sinterkurven der Grünfolien aus F500 sowie S25: a) Längenänderung in Abhängigkeit von der Zeit, b) Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Schichtverbund aus Funktionsschicht und Substrat

Der inverse Abguss von Funktionsschicht F100 und Substrat S25 zur Herstellung eines asymmetrischen Schichtverbunds gelang rissfrei (Abb. 72). Die Funktionsschicht wurde mit einer Rakelspaltweite von 100 μm abgegossen und besaß nach dem Trocknen eine Gründicke von etwa 30 μm . Die Rakelspaltweite für den Abguss des Substrates wurde daraufhin auf 1030 μm eingestellt, um die vorhandene Höhe der Funktionsschicht auszugleichen und das Substrat mit einer effektiven Spaltweite von 1000 μm abzugießen.

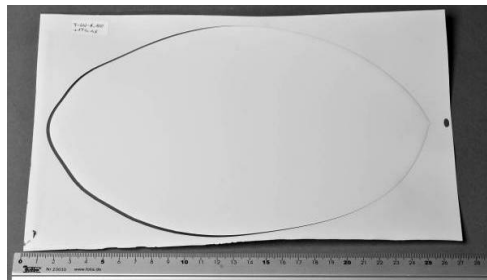


Abb. 72 Abguss von Substrat S25 auf Abguss von Funktionsschicht F100.

Zunächst wurden zwei aus dem Grünfolienverbund ausgestanzte Proben bei 1500 °C für 12 h gesintert. Dabei wurde eine der Proben mit der Substratseite auf die Sinterunterlage gelegt, die andere mit der Funktionsschichtseite. Es zeigte sich ein deutlicher Einfluss der „Liegerichtung“ auf die entstehende Verkrümmung der Proben. Während der Sinterung mit der Funktionsschichtseite auf der Sinterunterlage kam es zum Hochklappen von zwei gegenüberliegenden Seiten der Probe (Abb. 73a). Dagegen hatte die Probe, die während der Sinterung mit der Substratseite auf der Sinterunterlage lag, die Form einer umgedrehten Schüssel angenommen. Die Ränder der Probe hatten sich aufeinander zu bewegt und die Mitte hatte sich von der Unterlage abgehoben (Abb. 73b).

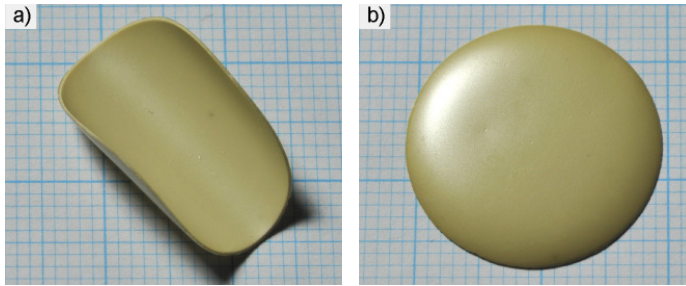


Abb. 73 Verkrümmung der Proben aus Funktionsschicht F100 und Substrat S25 mit a) Funktionsschichtseite unten, b) Substratseite unten beim Sintern bei 1500 °C, 12 h.

Die Verkrümmung der Proben während der Sinterung lag an den unterschiedlichen Sinterschwindungen von Substrat und Funktionsschicht. Wie oben gezeigt, zeigte das Substrat eine größere Sinterschwindung als die Funktionsschicht und zog sich somit bei der Sinterung der asymmetrischen Membran stärker zusammen. Dadurch kam es zunächst zu einer gewünschten, zusätzlichen Verdichtung der Funktionsschicht. Irgendwann war allerdings die Sinterschwindung der Funktionsschicht weitgehend abgeschlossen und die Funktionsschicht konnte der stärkeren Schwindung des Substrates nicht mehr folgen. Bei der weiteren Schwindung des Substrates begann sich die Probe in Substratrichtung zu verformen, um Spannungen in der Probe zu vermeiden. Als die Substratseite der Probe dabei Gegendruck von der Sinterunterlage bekam, kam es zu einer gleichmäßigen Verkrümmung der Probe, während sie sich im anderen Fall frei verformen konnte.

Verkrümmung und Leckraten

Zur Bestimmung des Einflusses der Sintertemperatur sowie der Sinterzeit auf die Verkrümmung der Probe wurden weitere Proben bei 1400 °C und 1500 °C mit Haltezeiten von 3 h und 12 h gesintert. Die Sinterung erfolgte immer mit der Substratseite in Richtung Sinterunterlage.

Die hergestellten Proben wurden anschließend auf ihre Verkrümmungen hin untersucht. Außerdem wurden die Leckraten der Proben bestimmt und die Oberflächen sowie Querschliffe der Proben wurden im REM untersucht.

Schon rein optisch ließ sich erkennen, dass die Verkrümmung der Proben mit der Erhöhung der Sinterzeit sowie der Sintertemperatur zunahm (Abb. 74). Für eine Quantifizierung wurde die Verkrümmung der Proben mit Hilfe des CyberScans vermessen (Abb. 75 und Tabelle 15). Es zeigte sich, dass durch die Erhöhung der Sinterzeit und -temperatur die Verkrümmung von 0,51 mm bis auf 1,17 mm anstieg. Die Leckagen der Proben waren nach der Sinterung bei 1400 °C für 3 h noch oberhalb der Messgrenze des Lecktesters. Aber auch nach der Sinterung bei 1400 °C für 12 h waren sie noch deutlich zu groß. Erst durch die Sinterung bei 1500 °C erhielt man deutlich dichtere Proben.

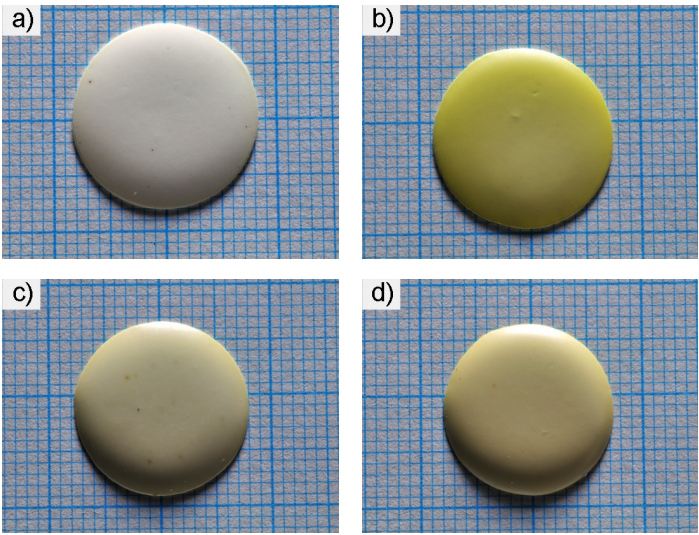


Abb. 74 Proben aus Funktionsschicht F100 und Substrat S25 nach Sinterung bei a) 1400 °C, 3 h, b) 1400 °C, 12 h, c) 1500 °C, 3 h, d) 1500 °C, 12 h.

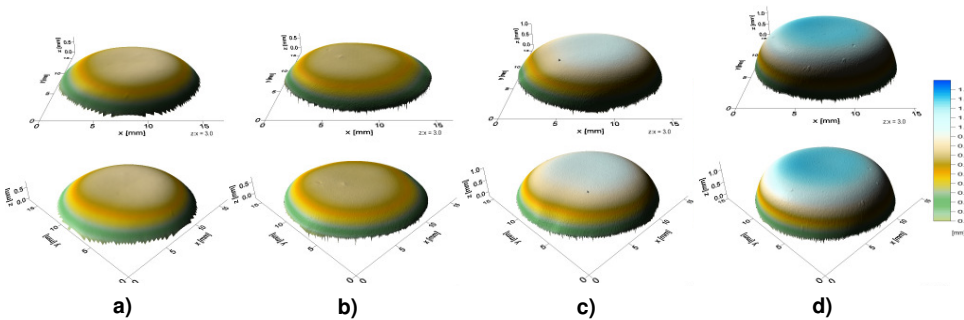


Abb. 75 Verkrümmung der Proben, vermessen mit dem CyberScan, nach der Sinterung bei a) 1400 °C, 3 h, b) 1400 °C, 12 h, c) 1500 °C, 3 h, d) 1500 °C, 12 h,

Tabelle 15 Eigenschaften der Proben aus Funktionsschicht F100 und Substrat S25. Leckratenbestimmung an sechs Proben je Sinterbedingung.

Sinterbedingungen	1400 °C, 3 h	1400 °C, 12 h	1500 °C, 3 h	1500 °C, 12 h
Leckrate $Q_{\text{Leck, min}}$ [mbar·l·cm ⁻² ·s ⁻¹]	nicht messbar	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Leckrate $Q_{\text{Leck, max}}$ [mbar·l·cm ⁻² ·s ⁻¹]	nicht messbar	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Verkrümmung [mm]	0,51	0,71	0,97	1,17

Die Untersuchung der Querschliffe der Proben mit Hilfe des REM (Abb. 76) bestätigte die Untersuchungen der Leckagen. Nach der Sinterung bei 1400 °C war in der Funktionsschicht noch eine große Porosität zu erkennen. Erst nach der Sinterung bei 1500 °C wurde diese merklich kleiner, wobei durch die Verlängerung der Haltezeit von 3 h auf 12 h die Porosität noch einmal deutlich herabgesetzt werden konnte. Die Dicke der Substratschicht lag je nach Sinter Temperatur und Sinterzeit zwischen etwa 275 µm und etwa 250 µm. Die Funktionsschicht besaß eine Dicke von etwa 25 µm.

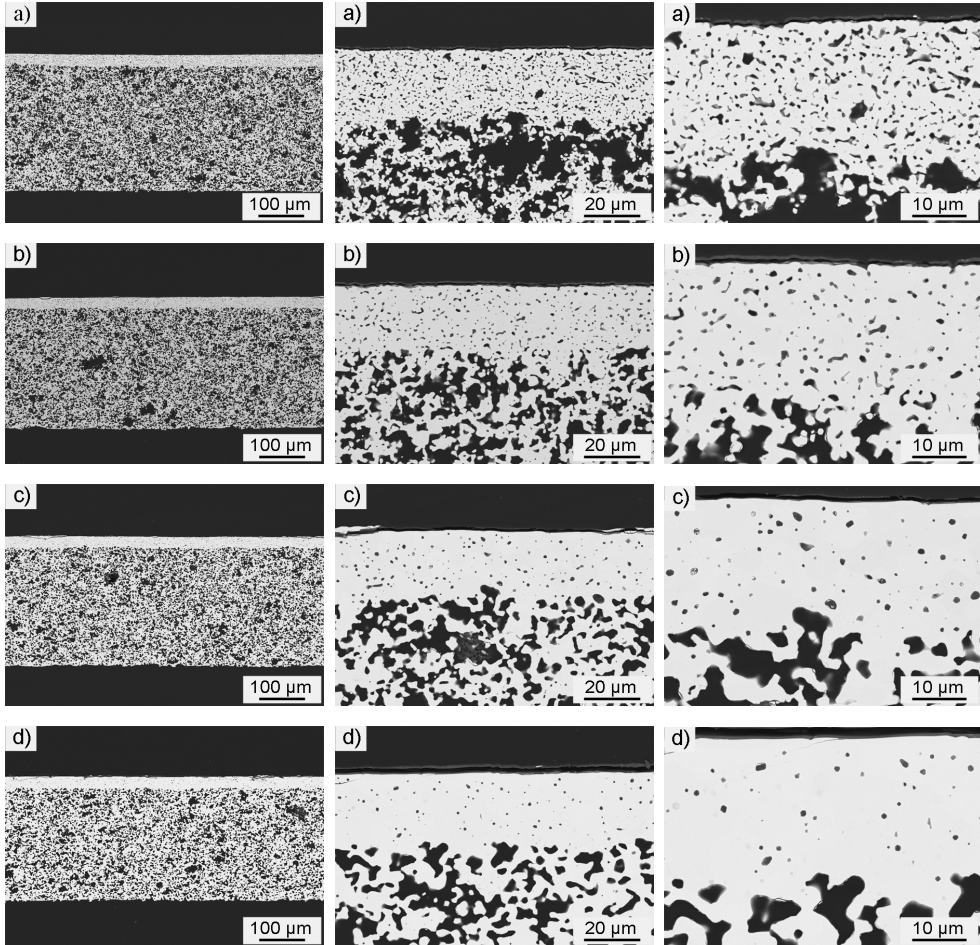


Abb. 76 Querschliffe der Verbunde aus Funktionsschicht F100 und Substrat S25 in unterschiedlichen Vergrößerungen, gesintert bei a) 1400 °C, 3 h, b) 1400 °C, 12 h, c) 1500 °C, 3 h, d) 1500 °C, 12 h.

Die Untersuchung der Oberflächen der Funktionsschichtseite der Proben im REM (Abb. 77) zeigte mit Erhöhung der Sinterzeit und der Sintertemperatur neben der abnehmenden Porosität ein deutliches Kornwachstum der Hauptphase. Außerdem trat immer deutlicher eine Zweitphase zutage, die sich an den Korngrenzen der Hauptphase mit erheblich kleinerer Korngröße ausschied. Nachfolgende Untersuchungen mit dem EDX (Abb. 78) ergaben, dass in dieser Zweitphase kein Wolfram vorhanden war, aber neben Lanthan eine große Menge Phosphor vorlag. Dies spricht dafür, dass sich als Zweitphase Lanthanphosphat LaPO_4 bildete. Weitergehende Untersuchungen mittels XRD wurden nicht mehr durchgeführt. Bei anschließender Recherche stellte sich heraus, dass der Phosphor über das Dispergiermittel Nuosperse FX 9086 in das Material gelangt war.

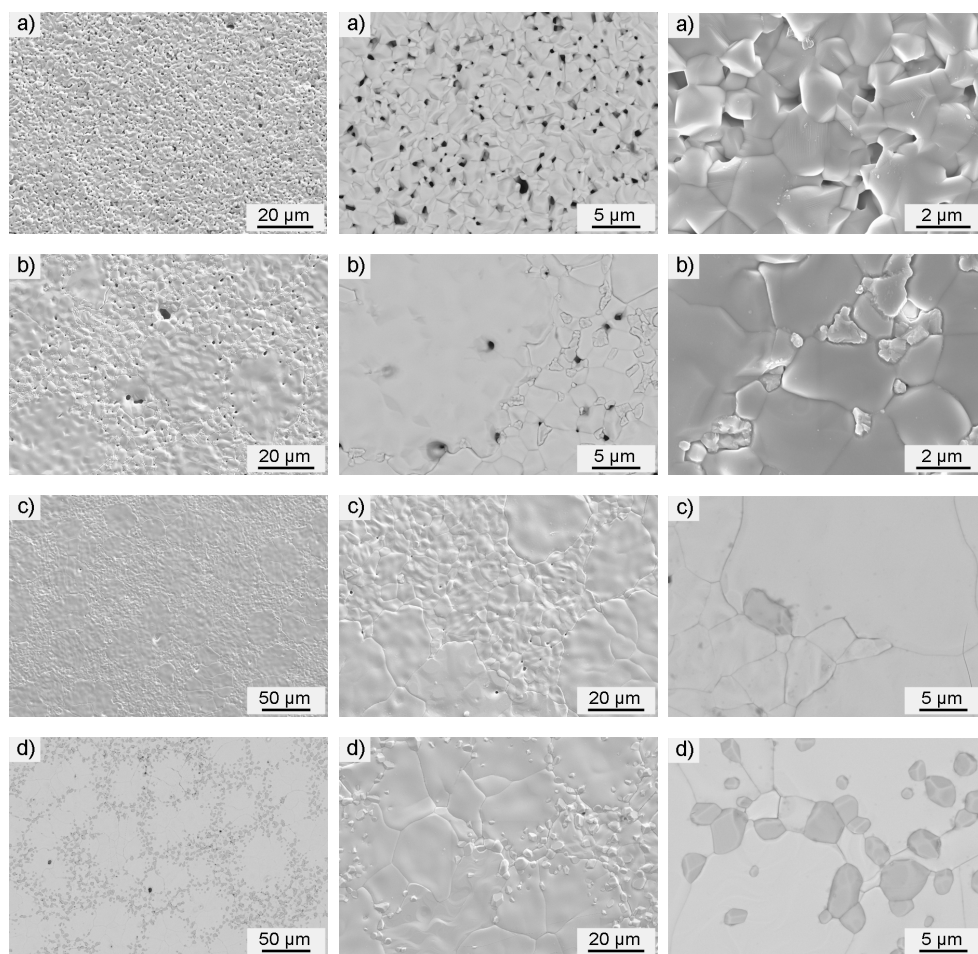


Abb. 77 Oberflächen = Funktionsschichtseite der Verbunde aus Funktionsschicht F100 und Substrat S25 in unterschiedlichen Vergrößerungen, gesintert bei a) 1400 °C, 3 h, b) 1400 °C, 12 h, c) 1500 °C, 3 h, d) 1500 °C, 12 h.

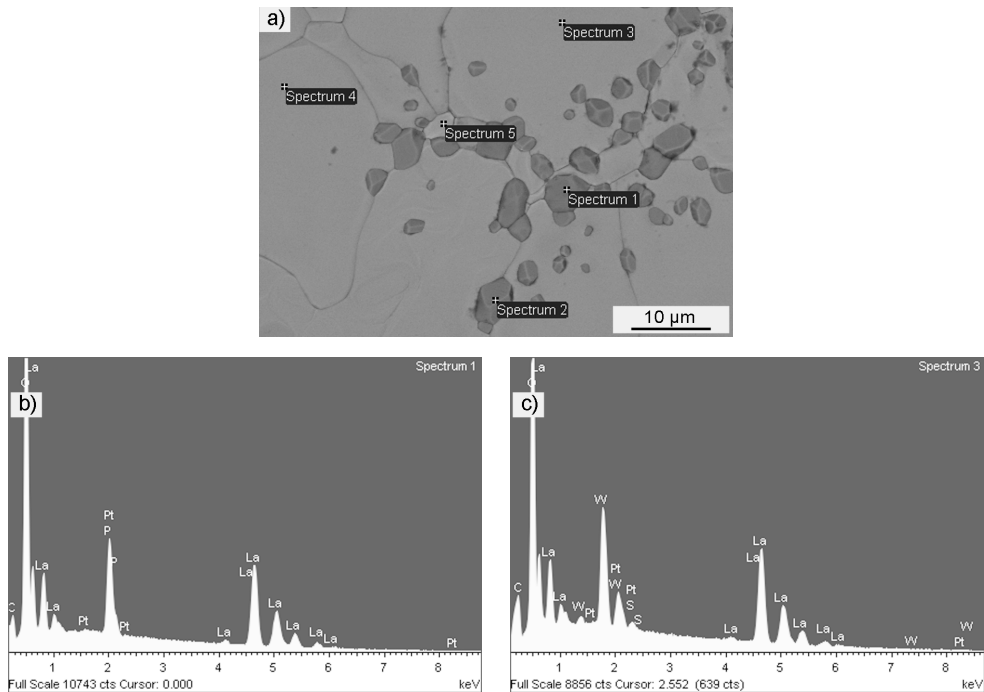


Abb. 78 EDX-Analyse der Funktionsschicht nach Sinterung bei 1500 °C, 12 h: a) REM-Bild mit indizierten Stellen für die EDX-Analyse, b) Spektrum 1, c) Spektrum 3.

Hinsichtlich der Verkrümmung der Proben während der Sinterung wäre es sinnvoll, die Sinterung bei 1400 °C für 3 h durchzuführen. Allerdings gelang es bei diesen Bedingungen nicht, gasdichte Proben herzustellen. Für die Herstellung gasdichter Proben war eine Sinterung bei 1500 °C für 12 h notwendig, die dann mit einer starken Verkrümmung einherging.

Diese Verkrümmung war so stark, dass sich die Proben nicht in den Rezipienten für die Wasserstofffluss-Messungen einbauen ließen. Beim Versuch, die Proben zu dichten, sind diese in allen Fällen gebrochen.

Daher musste in einem nächsten Schritt versucht werden, die hergestellten gasdichten Proben zu glätten. Dieses sollte über das sogenannte Bügeln geschehen. Dabei werden verkrümmte Proben auf eine Temperatur unterhalb der Sintertemperatur aufgeheizt und dort unter Last gehalten. So sollen sich die Proben durch Kriechvorgänge im Material glätten.

Es wurden einige Versuche durchgeführt, die asymmetrischen LWO-Membranen mit unterschiedlichen Bügeltemperaturen und Lasten zu bügeln. Allerdings waren diese Versuche nicht erfolgreich. War die Last oder die Temperatur zu gering, änderten die Proben ihre Verkrümmung nicht, und wurde die Last erhöht, brachen die Proben direkt. Der gewünschte Krieeffekt stellte sich nicht ein. Da sich eine Folgearbeit am IEK-1 mit der Herstellung von ebenen asymmetrischen Membranen aus LWO über das Foliengießen beschäftigt, wurde das Glätten der Membranen in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit verfolgte das Ziel, die Leitfähigkeit eines keramischen Materials mit einer Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit durch eine Werkstoffoptimierung mittels Substitutionen zu erhöhen. Durch die erhöhte Leitfähigkeit sollte auch der Wasserstofffluss durch eine Membran aus diesem Material erhöht werden. Als Ausgangsmaterial für die Werkstoffoptimierung wurde Lanthan-Wolframat $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-6}$ (genannt LWO) gewählt, da dieses eine deutliche Mischleitfähigkeit und eine vielversprechende Stabilität unter anwendungsnahen Bedingungen zeigt.

Im ersten Teil der Arbeit ging es um die Untersuchung des unsubstituierten LWO. Hier wurde gezeigt, wie es gelingt, einphasiges LWO reproduzierbar herzustellen. Dabei muss das verwendete La/W-Verhältnis deutlich kleiner sein als das nominelle Verhältnis von $\text{La}/\text{W} = 6,0$. Der Bereich der La/W-Verhältnisse zur Herstellung von einphasigem Material ist darüber hinaus abhängig von der verwendeten Sinter Temperatur und wurde für die drei Temperaturen 1300 °C, 1400 °C und 1500 °C bestimmt. Für 1500 °C liegt der Einphasigkeitsbereich bei einem La/W-Verhältnis von 5,3 bis 5,5. Da eine Sinter Temperatur von 1500 °C zur Erzielung dichter Probekörper notwendig ist, sollte bei der Materialsynthese ein La/W-Verhältnis von etwa 5,4 angestrebt werden. Die Notwendigkeit der Lanthan-Unterstöchiometrie zur Herstellung von einphasigem Material stimmt mit den Befunden von Magrasó et al. zur Kristallstruktur des LWO überein. Danach wird das Wolfram teilweise auf Lanthan-Plätze substituiert, um die intrinsischen Leerstellen zu kompensieren und damit die Kristallstruktur zu stabilisieren [MAGR12]. Bei einem nicht angepassten La/W-Verhältnis bilden sich Zweitphasen aus $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ oder La_2O_3 . Anteile an $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ in der Probe führen zu Rissbildungen und einer Reduzierung der Leitfähigkeit, während schon kleine Mengen an La_2O_3 durch das hygroskopische Verhalten des Materials zu einer vollständigen Zerstörung der Probe führen können.

Die Stabilität des Materials in unterschiedlichen Atmosphären wurde getestet, indem es bei erhöhter Temperatur und teilweise erhöhtem Druck in unterschiedlichen Gasgemischen (H_2 -, H_2O -, CO -, CO_2 -, Schwefelhaltig) ausgelagert wurde. Nach einer Kurzzeitauslagerung von jeweils 72 h waren mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie keinerlei Änderungen der Kristallphase nachweisbar. Damit war das LWO innerhalb der Auslagerungszeiträume stabil. Allerdings sind die verwendeten Auslagerungszeiträume mit weniger als 100 Stunden deutlich kürzer als eine spätere Betriebsdauer von mehreren 1000 Stunden. Aus diesem Grund müssen noch weitere Auslagerungen mit deutlich verlängerten Auslagerungszeiten angeschlossen werden, um belastbare Aussagen über eine Langzeitstabilität des Materials unter anwendungsnahen Bedingungen treffen zu können.

Pulver aus LWO wurden über zwei unterschiedliche Synthesewege hergestellt, und zwar zum einen über Festkörperreaktion und zum anderen über einen nasschemischen Syntheseweg. Von den Pulvern sowie daraus hergestellten gesinterten Proben wurden relevante Eigenschaften wie die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche, das Sinterverhalten und die Mikrostruktur bestimmt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient lag im Temperaturbereich von 200 °C bis 1200 °C zwischen $\alpha = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Außerdem wurde die elektrische Leitfähigkeit des LWO in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Atmosphären gemessen. Die Leitfähigkeitsmessungen zeigten bis etwa 750 °C unter feuchter Atmosphäre eine höhere Leitfähigkeit als unter trockener Atmosphäre. Dies spricht für eine vorherrschende Protonenleitfähigkeit unter feuchter Atmosphäre in diesem Temperaturbereich, während unter trockener Atmosphäre eine Elektronenleitfähigkeit dominiert. Oberhalb von 750 °C geht die Protonenleitfähigkeit zurück und die Elektronen- und Sauerstoffionenleitfähigkeit dominiert sowohl in trockener als auch in feuchter Atmosphäre. Dies ist daran zu erkennen, dass die Leitfähigkeiten in den unterschiedlichen Atmosphären in diesem Temperaturbereich ungefähr gleich groß sind.

Der Hauptteil der Arbeit befasste sich mit der Entwicklung von neuen LWO-basierten Materialien mit einer verbesserten Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit. Dies sollte durch eine Substitution der Lanthan- bzw. Wolfram-Ionen mit gezielt ausgewählten Elementen geschehen. Als Substitutionselemente für das Lanthan wurden Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Cer, Neodym, Terbium, Yttrium und Aluminium mit Substitutionskonzentrationen von 1 mol%, 5 mol% und 17 mol% gewählt. Für die Wolfram-Substitution wurden Molybdän, Rhenium und Iridium mit Substitutionskonzentrationen von 1 mol%, 5 mol% und 20 mol% eingesetzt. Die substituierten Pulver wurden alle über den nasschemischen Syntheseweg hergestellt, wobei als Ausgangspunkt ein La/W-Verhältnis von 5,4 gewählt wurde. Durch einige Substitutionen verschob sich allerdings der Einphasigkeitsbereich des LWO, so dass von diesen Materialien mehrere Ansätze mit variierten La/W-Verhältnissen hergestellt wurden, um einphasige Materialien zu erhalten. Bei der Substitution mit 1 mol% Aluminium sowie mit 20 mol% Rhenium gelang es nicht, vollständig einphasige Pulver herzustellen, so dass hier Materialien mit Spuren einer Zweitphase (LaAlO_3 oder $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$) weiter untersucht wurden.

Nach der Pulver- und Probekörperherstellung wurde die Leitfähigkeit aller substituierten Materialien in trockenem Argon, trockenem Wasserstoff (4 Vol.-%) in Argon (= Ar/H_2) und feuchtem Ar/H_2 bestimmt und mit der Leitfähigkeit des unsubstituierten LWO verglichen. Die Substitution des Lanthans im LWO führte zu keiner Erhöhung der Leitfähigkeit, sondern in vielen Fällen sogar zu einer Reduzierung. Durch die Substitution des Wolframs dagegen gelang teilweise eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit. Die mit 20 mol% Molybdän (LWO-Mo20) und 20 mol% Rhenium (LWO-Re20) substituierten LWO wiesen unter trockenem Ar/H_2 eine deutlich erhöhte Elektronenleitfähigkeit auf. Das LWO-Re20 zeigte diese erhöhte Elektronenleitfähigkeit auch unter trockenem Argon. Bei LWO-Mo20 lag bei hohen Temperaturen zusätzlich eine erhöhte Sauerstoffionenleitfähigkeit vor. Die Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit war durch die Substitutionsexperimente angestrebt worden, um die ambipolare Leitfähigkeit des Materials und damit den Wasserstofffluss durch das Material zu erhöhen. Vor allem bei niedrigeren Temperaturen ist die Elektronenleitfähigkeit der limitierende Faktor für den Wasserstofffluss [HAUG08].

Aufgrund ihrer erhöhten Leitfähigkeiten wurden LWO-Mo20 und LWO-Re20 ausgewählt, um ihre Wasserstoffflüsse zu bestimmen und mit dem des unsubstituierten LWO_{5,4}#P zu vergleichen. Bei trockenem Feedgas mit 50 Vol.-% Wasserstoff und feuchtem Sweepgas besaß das unsubstituierte LWO bei 700 °C einen Wasserstofffluss von $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Durch den Einsatz der 20 mol% molybdänsubstituierten LWO-Membran ließ sich der Wasserstofffluss auf etwa das

Siebenfache auf $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ steigern. Der Einsatz der 20 mol% rheniumsubstituierten LWO-Membran erhöhte den Fluss sogar auf etwa das 10-fache auf $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Um mit dem unsubstituierten LWO einen ähnlichen Wasserstofffluss zu erhalten, müsste man die Temperatur auf etwa 950 °C erhöhen. Diese Steigerungen der Wasserstoffflüsse beim Einsatz der molybdän- und rheniumsubstituierten Membranen sind auf die Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit zurückzuführen, die durch die Substitutionen des LWO mit Molybdän und Rhenium erreicht wurden. Außerdem wurden bei den Wasserstoffflussmessungen durch die Membranen die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffflusses, der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf der Feedseite der Membran sowie der Einfluss des Feuchtegehaltes auf Feed- und Sweepseite der Membran bestimmt.

Von beiden Materialien wurde außerdem die Mikrostruktur untersucht. Die Korngröße des LWO-Mo20 ähnelte der des unsubstituierten LWO. Die Korngröße des LWO-Re20 dagegen war etwa um 1/4 kleiner. Außerdem traten an den Korngrenzen Ausscheidungen der Zweitphase $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ auf, deren Korngröße noch einmal deutlich kleiner war. Bemerkenswert dabei war, dass sich das Rhenium mehr als doppelt so stark wie das Wolfram in dieser Zweitphase angereichert hatte. Dies könnte daran liegen, dass bei der Substitution mit 20 mol% Rhenium die Löslichkeitsgrenze des Rheniums im LWO überschritten wurde. Das überschüssige Rhenium wurde dann aus der Kristallphase ausgelagert und bildete mit weiterem Lanthan und Wolfram die Phase $\text{La}_6(\text{W}, \text{Re})_2\text{O}_{15}$. Außerdem wäre es möglich, dass sich das Rhenium durch seine Neigung zur Bildung von Ketten- oder Schichtstrukturen einfacher in das $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ als in das LWO einbauen lässt. Das LWO besitzt eine dicht gepackte, kubische Struktur, wohingegen das $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ eine Struktur mit Doppelketten ausbildet. In diesem Fall würde das Rhenium die Bildung des $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ als Zweitphase begünstigen.

Da nach Wagner der Wasserstofffluss durch die Membran umgekehrt proportional zur Membrandicke ist, wurden im dritten Teil der Arbeit erste asymmetrische Membranen aus einer dünnen gasdichten Funktionsschicht und einem stützenden porösem Substrat entwickelt, um den Wasserstofffluss durch die Membran noch einmal zu steigern.

Zunächst wurde untersucht, ob es möglich ist, ein artfremdes Material als Substratmaterial einzusetzen. Dazu wurden die Standardmaterialien 8YSZ, 8YSZ+NiO, MgO und CGO gewählt. Eine Untersuchung der Reaktivität der Materialien mit LWO ergab Fremdphasenbildungen zwischen LWO und NiO sowie LWO und 8YSZ ab 1100 °C. Aufgrund des Vergleiches der thermischen Ausdehnungskoeffizienten kamen MgO ($\alpha = 11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} - 13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und 8YSZ+NiO ($\alpha = 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} - 12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) als Substratmaterial infrage. Nach der Berücksichtigung beider Untersuchungen blieb nur MgO als mögliches Substratmaterial übrig. Allerdings kam es bei ersten Sinterversuchen einer LWO-Schicht auf einem MgO-Substrat zu einer vollständigen Delamination der Schicht. Wahrscheinlich war die Haftung zwischen der LWO-Schicht und dem MgO-Substrat nicht stark genug und die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu groß. Um mit einem MgO-Substrat zu einem funktionierenden Bauteil zu gelangen, müsste die Verbundstruktur weiter optimiert werden. Es wäre z.B. möglich, eine Zwischenschicht aus einem Gemisch aus LWO und MgO aufzubringen, um die thermischen Dehnungen aneinander anzugleichen und die mechanische Haftung zu verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Weg allerdings nicht weiter verfolgt.

Stattdessen wurde der Fokus auf die Herstellung asymmetrischer Membranen mit einem Substrat aus arteigenem Material über das inverse Foliengießen gelegt. Dabei wurden zunächst Gießschlicker an die Herstellung der Funktionsschicht und des Substrates angepasst, einzeln abgegossen und untersucht. Anschließend wurde der Substratschlicker mit 25 Gew.-% Reisstärke als Porenbildner direkt auf die Funktionsschicht abgegossen und Proben aus diesem Schichtverbund wurden bei 1400 °C sowie 1500 °C für 3 h oder 12 h gesintert. Nach der Sinterung bei allen vier Bedingungen wiesen die Proben eine Verkrümmung in Richtung Substrat auf. Die Proben wurden jeweils auf diese Verkrümmung und ihre Gasdichtigkeit untersucht. In Bezug auf die Verkrümmung lieferte die Sinterung bei 1400 °C für 3 h die besten Ergebnisse. Allerdings waren diese Proben nicht gasdicht. Nach der Sinterung bei 1500 °C für 12 h waren die Proben zuverlässig gasdicht. Nun wiesen sie aber eine sehr starke Verkrümmung auf. Die Verkrümmung der Proben war so stark, dass sie einen Einbau in den Rezipienten für die Wasserstoffflussmessungen nicht zuließ. Daher war es innerhalb dieser Arbeit nicht möglich, den Wasserstofffluss durch eine asymmetrische Membran zu messen. REM-EDX-Untersuchungen der Proben zeigten das Entstehen einer Lanthan-Phosphatphase mit zunehmender Sintertemperatur und Dauer. Die Quelle des Phosphors war das Dispergiermittel Nuosperse FX 9086.

In einer Folgearbeit sollen die substratgestützten Membranen optimiert werden. Dazu soll zum einen auf ein phosphorfrees Dispergiermittel umgestiegen werden, um die Bildung des Lanthanphosphats im Material zu unterbinden. Zum anderen soll versucht werden, ebene Membranen herzustellen, um sie für die Messung des Wasserstoffflusses in den Rezipienten einbauen zu können. Stellschrauben dafür sind die Pulver- und Schlickereigenschaften sowie die Sinterparameter. Ein möglicher Ansatz wäre, für die Herstellung der Membranschicht ein Pulver mit einer kleineren Partikelgröße zu verwenden. Ein solches Pulver besitzt eine höhere Sinteraktivität und Sinterschwindung und könnte so die starke Schwindung des Substrates besser kompensieren. Dazu müsste entweder ein über Festkörperreaktion hergestelltes Pulver stärker aufgemahlen werden oder man könnte ein Pulver verwenden, das über eine nasschemische Methode wie die modifizierte Pechini-Methode oder die Sprühyrolyse hergestellt wurde. Diese Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass mit ihnen Pulver mit sehr kleinen Partikelgrößen hergestellt werden können. Auch eine Mischung von zwei Pulvern mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen wäre denkbar, um die Sinterschwindung gezielt anzupassen. Zusätzlich sollte aber auch versucht werden, den Feststoffgehalt der Gießschlicker zu erhöhen, um die Sinterschwindung sowohl von der Membranschicht als auch vom Substrat auf unter 20 % zu reduzieren. Dann lassen sich die Sinterschwindungen der beiden Schichten leichter aneinander anpassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der Substitution des Wolframs durch Rhenium oder Molybdän die größten Erhöhungen der Leitfähigkeit erreicht. Allerdings wurden als Substitutionskonzentrationen nur exemplarisch die drei Konzentrationen 1 mol%, 5 mol% und 20 mol% hergestellt. Um die maximale Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Substitutionskonzentration zu ermitteln, sollte für beide Substitutionselemente eine enger gestaffelte Substitutionsreihe hergestellt werden. Dabei muss auch darauf geachtet werden, die Materialien einphasig herzustellen. Wie oben diskutiert, ist bei der Substitution mit Rhenium bei einem Substitutionsgehalt von 20 mol% eventuell schon die Löslichkeitsgrenze erreicht. Mehr Rhenium lässt sich dann nicht in das Kristallgitter des LWO

einbauen. Auch bei der Substitution mit Molybdän lässt sich vielleicht eine Löslichkeitsgrenze feststellen. Der Wasserstofffluss durch die rheniumsubstituierte Membran war höher als der durch die molybdänsubstituierte Membran. Wenn dies nach einer Optimierung des Substitutionsgehaltes weiterhin der Fall ist, wäre es in dieser Hinsicht sinnvoll, rheniumsubstituiertes Material für eine Anwendung einzusetzen. Allerdings ist Rhenium erheblich teurer als Molybdän. Beispielsweise kosteten bei Sigma Aldrich am 23.02.2013 25 g Rheniumpulver mit einer Reinheit von > 99,9 % 1080,00 €, während 100 g Molybdänpulver mit einer Reinheit von > 99,99 % 87,00 € kosteten. Damit ist Rhenium mit geringerer Reinheit etwa 50mal teurer als Molybdän. Hier müssten nun die Materialkosten in eine Kalkulation mit einfließen. Vielleicht ist ein leicht niedrigerer Wasserstofffluss gegenüber erheblich niedrigeren Materialkosten zu tolerieren. Zusätzlich könnten Cosubstitutionen untersucht werden, bei denen Teile des Wolframs gleichzeitig durch beide Elemente (Molybdän und Rhenium) ausgetauscht werden. So ist es eventuell möglich, die Vorteile der Substitutionen mit beiden Elementen zu kombinieren und dabei Materialien ohne Nebenphase herzustellen.

Aber auch die Langzeitstabilität der Materialien mit optimierten Substitutionskonzentrationen in anwendungsnahen Bedingungen muss noch getestet werden. Bisher wurden das LWO-Mo20 und das LWO-Re20 nur einer Atmosphäre aus 1000 ppm COS, 100 ppm HCN, 4 % CO₂, 46 % CO, 46 % H₂, 4 % H₂O bei 35 bar und einem Temperaturprofil aus 200 °C, 24 h – 160 °C, 24 h – 400 °C, 24 h ausgesetzt. Bei weiterführenden Stabilitätsuntersuchungen muss zum einen die Auslagerungsdauer deutlich verlängert werden. Außerdem muss die Auslagerungstemperatur bis auf eine mögliche Anwendungstemperatur gesteigert und der Feuchtegehalt im Gasstrom erhöht werden.

Im nächsten Schritt sollte eine gasdichte und ebene asymmetrische Membran mit einer Funktionsschicht aus einem optimierten substituierten Material hergestellt werden. Durch Wasserstoffflussmessungen an einer solchen Membran lässt sich die Steigerung des Wasserstoffflusses gegenüber einer unsubstituierten Bulkmembran demonstrieren und das Potential einer Wasserstofftrennung unter anwendungsnahen Bedingungen abschätzen.

Pulverherstellung

Die Pulverherstellung wurde über zwei unterschiedliche Synthesewege durchgeführt. Bei der Synthese über den nasschemischen Weg, modifiziert nach Pechini, erhält man ein sehr feines Pulver mit einer großen spezifischen Oberfläche. Dadurch ist jedoch die spätere Sinterschwindung recht groß. Außerdem ist es schwierig, über diese Methode im Labormaßstab größere Pulvermengen herzustellen. Der Vorteil ist allerdings die homogene Verteilung kleiner Mengen an Substitutionselementen, da diese über den Lösungsweg gut im gesamten Material verteilt werden.

Die Herstellung von Pulver über die Festkörperreaktion dagegen ist ein Verfahren, dass wenig Aufwand erfordert und auch für große Ansätze gut durchzuführen ist. Allerdings ist das Pulver, dass man bei dieser Methode erhält, schon teilweise versintert und sehr grob, so dass es vor einer Weiterverarbeitung, z.B. beim Foliengießen, auf jeden Fall aufgemahlen werden muss. Es muss auch einige Sorgfalt aufgewendet werden, um die Substitutionselemente homogen im Material zu verteilen. Beim Einsatz von größeren Substitutionsmengen ist dieses Verfahren jedoch in den meisten Fällen vorzuziehen, da die herstellbare Pulvermenge nicht auf wenige Gramm beschränkt ist.

Theoretischer Wasserstofffluss durch LWO-Re20

Das mit Rhenium substituierte LWO-Re20 besitzt unter trockenem Feedgas mit 50 Vol.-% Wasserstoff und feuchtem (2,5 Vol.-% H₂O) Sweepgas bei atmosphärischem Druck und 700 °C einen normierten Wasserstofffluss von $j_{\text{H}_2, \text{norm}} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (s. Kap. 4.2.4). Würde man aus diesem Material eine Membran mit einer Dicke von 70 µm herstellen, könnte man unter den gleichen Messbedingungen einen Wasserstofffluss von $j_{\text{H}_2} = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ erhalten. Dies trifft allerdings nur zu, wenn man die Oberflächeneffekte in der Rechnung außer Acht lässt und lediglich eine Beziehung nach Wagner zwischen dem Wasserstofffluss und der Membrandicke annimmt. Sobald die Membran jedoch dünner wird als die kritische Dicke des Materials, bestimmen Grenzflächenreaktionen an der Oberfläche wie der Ein- und Ausbau der Ionen in das Kristallgitter und nicht mehr der Ionentransport durch das Kristallgitter den Wasserstofffluss. Außerdem ist eine Membran in dieser Dicke nicht mehr standfest und benötigt für die mechanische Stabilität ein poröses Substrat. Durch den Widerstand, den dieses Substrat den anströmenden Gasen entgegensetzt, kommt es zu einer weiteren Beeinflussung des Wasserstoffflusses durch die Membran [nach BAUM11].

Das in dieser Arbeit synthetisierte LWO-Re20 lag nicht einphasig vor, sondern wies Spuren einer Zweitphase aus La₆W₂O₁₅ auf. In Kap. 4.1.2 wurde gezeigt, dass diese Phase eine geringere Leitfähigkeit besitzt als das unsubstituierte LWO. Damit wird auch die Leitfähigkeit des LWO-Re20 durch das Vorhandensein dieser Zweitphase reduziert. Wenn es gelänge, das LWO-Re20 als einphasiges Material zu synthetisieren, müsste seine Leitfähigkeit größer werden. Es wäre möglich, dass sich dadurch auch der Wasserstofffluss durch die Membran noch weiter erhöhen ließe.

Materialvergleich

In dieser Arbeit wurden die Gesamtleitfähigkeiten von LWO5,3#F und LWO5,4#P in feuchtem (2,5 % H₂O) Ar/H₂ gemessen. Die in der Literatur angegebenen Leitfähigkeiten von LWO wurden in reinem feuchtem Wasserstoff gemessen. Ein Vergleich zeigt, dass sowohl die bei Shimura et al. [SHIM01] als auch die bei Haugrud et al. [HAUG08] angegebenen Leitfähigkeiten gut mit den Ergebnissen von LWO5,4#P übereinstimmen. Die Leitfähigkeiten des LWO5,3#F sind insgesamt etwas niedriger (Tabelle 16).

Tabelle 16 Gesamtleitfähigkeiten von LWO in feuchten, wasserstoffhaltigen Atmosphären.

	700 °C	900 °C
LWO5,3#F	$1,38 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	$4,12 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$
LWO5,4#P	$2,48 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	$7,71 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$
LWO5,8 [SHIM01]	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	$9 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$
LWO5,7 [HAUG08]	$2,3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	$8 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$

Die Wasserstoffflüsse der LWO-Proben wurden mit in der Literatur angegebenen Wasserstoffflüssen perowskitischer Materialien verglichen (Tabelle 17 und Abb. 79), da diese von den in Kap. 2.4 vorgestellten oxidischen Materialien die höchsten Wasserstoffflüsse besitzen. Außerdem wurden die Wasserstoffflüsse weiterer Lanthanoid-Wolframate zum Vergleich mit herangezogen. Dabei wurden

die auf die jeweilige Probendicke normierten Wasserstoffflüsse miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass die in dieser Arbeit hergestellten substituierten LWO (LWO-Mo20 und LWO-Re20) von den aufgeführten Materialien die höchsten Wasserstoffflüsse besitzen. Der Wasserstofffluss des unsubstituierten LWO5,4#P liegt in der gleichen Größenordnung wie der der substituierten Cerate mit den höheren Wasserstoffflüssen. Andere Cerate dagegen besitzen niedrigere Wasserstoffflüsse und auch die Wasserstoffflüsse der anderen Lanthanoid-Wolframate sind geringer. Die Cerate haben darüber hinaus noch den Nachteil, dass sie nicht stabil gegenüber CO₂-haltigen Atmosphären sind, da sie sehr schnell Carbonate bilden. Stabiler in diesen Atmosphären sind die Zirkonate. Allerdings sind hier die Flüsse gegenüber den Ceraten deutlich reduziert.

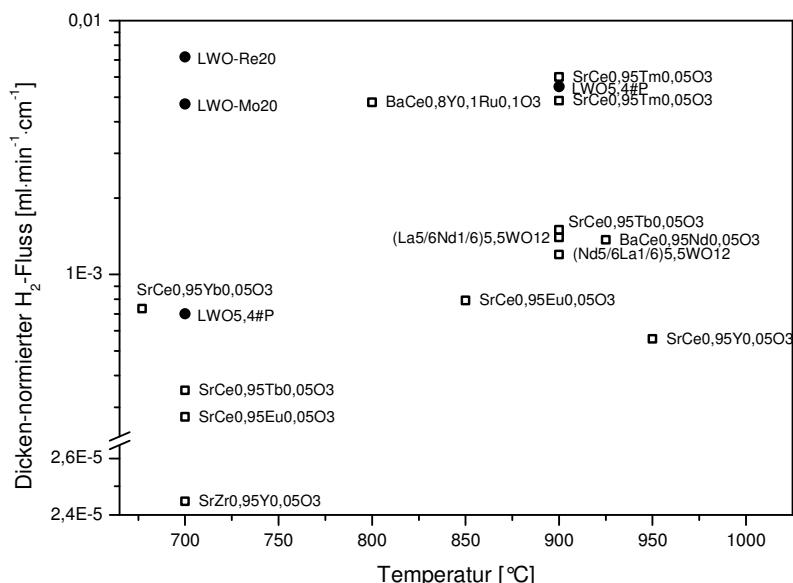


Abb. 79 In der Literatur aufgeführte Wasserstoffflüsse durch keramische Membranen, normiert auf die Probendicke $j_{H_2, norm}$; Messbedingungen und Literaturstellen s. Tabelle 17.

Die angegebenen Wasserstoffflüsse sind allerdings nur sehr bedingt miteinander vergleichbar, da die Messbedingungen einen starken Einfluss auf die gemessenen Wasserstoffflüsse haben und für die einzelnen Messungen sehr stark voneinander abweichen. Einfluss auf den Wasserstofffluss durch die Membran haben unter anderem die Wasserstoffkonzentration im Feedgas, der Feuchtegehalt und die Sauerstoffkonzentration im Feedgas sowie im Sweepgas, die Strömungsgeschwindigkeit der Gase und die Temperatur. Außerdem beeinflusst die Membrandicke den Wasserstofffluss. Solange der limitierende Faktor der Bulktransport ist, lässt sich der Einfluss der Membrandicke durch eine Normierung des Wasserstoffflusses eliminieren. Es gibt jedoch eine kritische Membrandicke, die abhängig vom Material und den Versuchsbedingungen ist. Sobald die Membran dünner ist als diese kritische Dicke, bestimmen Oberflächeneffekte wie der Ein- und Ausbau der Ionen in das Kristallgitter den Wasserstofffluss. Die Normierung des Wasserstoffflusses auf die Probendicke liefert dann nicht

mehr das richtige Ergebnis. Bei asymmetrischen Membranen gibt es außerdem noch einen Einfluss des Substrates. Dieser hängt von der Substratporosität und von der Einbaurichtung der Membran ab, also davon, ob das Substrat in Richtung des Feedstroms oder des Sweepstroms eingebaut wurde.

Tabelle 17 In der Literatur aufgeführte Wasserstoffflüsse durch keramische Membranen, normiert auf die Probendicke $j_{H_2, norm}$ (*: substratgestützte Membran).

Material	Quelle	Bedingungen Feed – Sweep	Membran- dicke	Temp.	$j_{H_2, norm}$ [ml·min ⁻¹ ·cm ⁻¹]
LWO5,4#P	diese Arbeit	50 % H ₂ – 2,5 % H ₂ O	0,9 mm	700 °C	$7 \cdot 10^{-4}$
LWO5,4#P	diese Arbeit	50 % H ₂ – 2,5 % H ₂ O	0,9 mm	900 °C	$5,5 \cdot 10^{-3}$
LWO-Mo20	diese Arbeit	50 % H ₂ – 2,5 % H ₂ O	0,85 mm	700 °C	$4,7 \cdot 10^{-3}$
LWO-Re20	diese Arbeit	50 % H ₂ – 2,5 % H ₂ O	0,76 mm	700 °C	$7,2 \cdot 10^{-3}$
(Nd _{5/6} La _{1/6}) _{5,5} WO ₁₂	[ESCO11]	50 % H ₂ , 2,5 % H ₂ O – 2,5 % H ₂ O	0,9 mm	900 °C	$1,2 \cdot 10^{-3}$
(La _{5/6} Nd _{1/6}) _{5,5} WO ₁₂	[ESCO12]	50 % H ₂ , 2,5 % H ₂ O – 2,5 % H ₂ O	0,9 mm	900 °C	$1,4 \cdot 10^{-3}$
BaCe _{0,8} Y _{0,1} Ru _{0,1} O ₃	[MATS05]	100 % H ₂ , 19 % H ₂ O – 1 % H ₂ , 19 % H ₂ O	0,5 mm	800 °C	$4,8 \cdot 10^{-3}$
BaCe _{0,95} Nd _{0,05} O ₃	[CAI09]	80 % H ₂ , 5 % H ₂ O – dry	0,7 mm	925 °C	$1,4 \cdot 10^{-3}$
SrCe _{0,95} Tm _{0,05} O ₃	[CHEN05]	20 % H ₂ – 20 % O ₂	0,15 mm *	900 °C	$3,1 \cdot 10^{-3}$
SrCe _{0,95} Tm _{0,05} O ₃	[CHEN05]	20 % H ₂ – 20 % O ₂	0,8 mm *	900 °C	$6,4 \cdot 10^{-3}$
SrCe _{0,95} Tm _{0,05} O ₃	[LIN01]	10 % H ₂ – dry	1 mm	900 °C	$4,8 \cdot 10^{-3}$
SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O ₃	[HAMA02]	50 % H ₂ – dry	1 mm	677 °C	$7,3 \cdot 10^{-4}$
SrCe _{0,95} Tb _{0,05} O ₃	[WEI09]	20 % H ₂ – 1 % CO	1 mm	700 °C	$3,5 \cdot 10^{-4}$
SrCe _{0,95} Tb _{0,05} O ₃	[WEI09]	20 % H ₂ – 1 % CO	1 mm	900 °C	$1,5 \cdot 10^{-3}$
SrCe _{0,95} Y _{0,05} O ₃	[ZHAN09]	80 % H ₂ – dry	0,05 mm *	950 °C	$5,6 \cdot 10^{-4}$
SrCe _{0,95} Eu _{0,05} O ₃	[SONG04]	100 % H ₂ – dry	1,72 mm	700 °C	$2,8 \cdot 10^{-4}$
SrCe _{0,95} Eu _{0,05} O ₃	[SONG04]	100 % H ₂ – dry	1,72 mm	850 °C	$7,9 \cdot 10^{-4}$
SrZr _{0,95} Y _{0,05} O ₃	[HAMA02]	20 % H ₂ – dry	1 mm	700 °C	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Soweit sich die angeführten Wasserstoffflussmessungen (Abb. 79, Tabelle 17) miteinander vergleichen lassen, wiesen die in dieser Arbeit hergestellten Materialien LWO-Re20 und LWO-Mo20 deutlich höhere Wasserstoffflüsse bei 700 °C auf als die in der Literatur dargestellten Materialien. Auch die Stabilität der beiden Materialien in feuchten, CO₂- und SO_x-haltigen Gasen erscheint vielversprechend. Damit wurde das Ziel dieser Arbeit, durch Substitutionsexperimente neue Materialien auf Basis von LWO zu finden, die einen erhöhten Wasserstofffluss durch die Membran

zeigen, eindeutig erreicht. Die Verwendung von Molybdän oder Rhenium zur Substitution von Wolfram in LWO sind zudem neue Varianten, die vor Beginn dieser Arbeit noch nirgends publiziert worden sind. Erst zum Ende dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Amsif et al. [AMSII2] über eine Substitution von LWO mit Molybdän. In dieser werden die Ergebnisse dieser Arbeit über eine Erhöhung der Leitfähigkeit infolge einer Molybdänsubstitution bestätigt. Messungen des Wasserstoffflusses wurden von Amsif et al. allerdings nicht durchgeführt.

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit sollten zukünftig asymmetrische Membranen mit einer Funktionsschicht aus einem der optimierten Materialien (rhenium- oder molybdänsubstituiertes LWO) hergestellt werden. Das Ziel dabei ist, diese Membranen sowohl gasdicht als auch ungekrümmt herzustellen und anschließend den Wasserstofffluss durch diese Membranen zu bestimmen.

Bei sehr dünnen Membranen, die dünner sind als die kritische Dicke des Materials, wird der Wasserstofffluss allerdings nicht mehr durch den Ionentransport durch das Kristallgitter, sondern von Grenzflächenreaktionen bestimmt. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, können weitere Maßnahmen ergriffen werden. Zum einen kann die Oberfläche der Membranschicht strukturiert werden. Dadurch wird die Oberfläche vergrößert und es gibt mehr Platz für den Ein- und Ausbau der Ionen. Außerdem können Katalysatoren eingesetzt werden, die die Grenzflächenreaktionen beschleunigen. So lässt sich die Geschwindigkeitslimitierung der Grenzflächenreaktionen reduzieren und der Wasserstofffluss durch die Membran noch einmal weiter erhöhen.

6. Literaturverzeichnis

- [AMSI12] M. Amsif, A. Magrasó, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, P. Núñez: Mo-Substituted Lanthanum Tungstate $\text{La}_{28-y}\text{W}_4\text{yO}_{54+\delta}$: A Competitive Mixed Electron-Proton Conductor for Gas Separation Membrane Applications; Chem. Mater. 24 (2012) 3868-3877
- [ARLT08] W. Arlt: Thermodynamical optimization of solvents for CO_2 absorption; in Workshop CO_2 -Capture, -Utilization and -Sequestration, Status and Perspectives; Frankfurt a.M. Germany, DECHEMA, Januar (2008)
- [BASU04] A. Basu, J. Akhtar, M. H. Rahman, M. R. Islam: A Review of Separation of Gases Using Membrane Systems; Pet. Sci. Technol. 22 (2004) 1343-1368
- [BAUM11] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenber: Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes; J. Membr. Sci. 377 (2011) 198-205
- [BEGG09] F. Beggel, S. Engels, M. Modigell, N. Nauels: Oxyfuel combustion by means of high temperature membranes for air separation; in Eds. R.M. Davidson: 4th International Conference on Clean Coal Technologies – CCT 2009; London, UK: IEA Clean Coal Centre (2009)
- [BLOM09] E. Blomen, C. Hendriks, F. Neele: Capture technologies: Improvements and Promising Developments; Energy Procedia 1 (2009) 1505-1512
- [BMW105] Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit - Referat Kommunikation und Internet: Innovation und neue Energietechnologien - Das 5. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung, Berlin (2005)
- [BMW107] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: Leuchtturm COORETEC - Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen; Berlin (2007)
- [BMW109] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: Klimaschutz und Energieeffizienz - Forschung, Entwicklung und Demonstration moderner Energietechnologien; Berlin (2009)
- [BOHN00] H.G. Bohn, T. Schober: Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$; J. Am. Ceram. Soc. 83/4 (2000) 768-772
- [BONA01] N. Bonanos: Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties; Solid State Ionics 145 (2001) 265-274
- [BORC93] W. Borchardt-Ott: Kristallographie - eine Einführung für Naturwissenschaftler; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1993) ISBN 3-540-56678-3
- [BROS84] W. Brostow: Einstieg in die moderne Werkstoffwissenschaft; Carl Hanser Verlag München, Wien (1984) ISBN 3-446-13931-1
- [BRUN38] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers; J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319

- [CAI09] M. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. Caro, A. Feldhoff, H. Wang: Preparation and hydrogen permeation of $\text{BaCe}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ membranes; *J. Membr. Sci.* 343 (2009) 90-96
- [CHAM10] M.H. Chambrier, R.M. Ibberson, F. Goutenoire: Structure determination of $\alpha\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$; *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1297-1302
- [CHEN05] S. Cheng, V.K. Gupta, J.Y.S. Lin: Synthesis and hydrogen permeation properties of asymmetric proton-conducting ceramic membranes; *Solid State Ionics* 176/35-36 (2005) 2653-2662
- [CZIC06] H. Czichos, T. Saito, L. Smith: *Springer Handbook of Materials, Measurement, Methods*; Springer Science+Business Media (2006) ISBN 978-3-540-20785-6
- [DIOT01] N. Diot, O. Larcher, R. Marchand, J.Y. Kempf, P. Macaudière: Rare-earth and tungsten oxynitrides with a defect fluorite-type structure as new pigments; *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 45-48
- [DONN06] S. Donner, D. Lübbert: Kohlendioxid-arme Kraftwerke; Info-Brief WF VIII G - 096/2005, Wissenschaftliche Dienste des Deutschen Bundestages, 2006
- [DUNK07] R. Dunker: Brennertechnik mit neuem Freiheitsgrad - Feuerung für Dampferzeuger im CO_2 -freien Kraftwerk; *BWK* 59/3 (2007) 51-54
- [EHRE04] H. Ehrenberg, T. Hartmann, K.G. Bramnik, G. Miehe, H. Fuess: Yttrium rhenium oxide, $\text{Y}_7\text{ReO}_{14-\delta}$: a cubic fluorite superstructure; *Solid State Sci* 6 (2004) 247-250
- [ELCO13a] www.elcogas.es/en/igcc-technology/desing-technology [Stand 06.03.2013]
- [ELCO13b] www.elcogas.es/en/igcc-technology/desing-technology/co2-capture [Stand 06.03.2013]
- [ELCO13c] www.elcogas.es/en/igcc-technology/rdi-plan [Stand 06.03.2013]
- [ERDA12] S. Erdal, L.-E. Kalland, R. Hancke, J. Polfus, R. Haugsrud, T. Norby, A. Magrasó: Defect structure and its nomenclature for mixed conducting lanthanum tungstates $\text{La}_{28-x}\text{W}_4+x\text{O}_{54+3x/2}$; *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 8051-8055
- [ESCO09] S. Escolástico, V.B. Vert, J.M. Serra: Preparation and Characterization of Nanocrystalline Mixed Proton-Electronic Conducting Materials Based on the System $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$; *Chem. Mater.* 21 (2009) 3079-3089
- [ESCO11] S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra: Hydrogen separation and stability study of ceramic membranes based on the system $\text{Nd}_5\text{LnWO}_{12}$; *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 11946-11954
- [ESCO12] S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra: Study of hydrogen permeation in $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ membranes; *Solid State Ionics* 216 (2012) 31-35
- [FAGG06] D.P. Fagg, I.P. Marozau, A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.R. Frade: Oxygen permeability, thermal expansion and mixed conductivity of $\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$; *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3347-3356
- [FAVR07] E. Favre: Carbon dioxide recovery from post combustion process: Can gas permeation membranes compete with adsorption?; *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 50-59
- [FERO05] P.H.M. Feron, C. A. Hendriks: CO_2 capture process principles and costs; *Oil and Gas Sci. Technol.* 60 (2005) 451-459

- [FIGU08] J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R.D. Srivastava: Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program; Int. J. Greenhouse Gas Control 2/1 (2008) 9-20
- [FONT07] M.-L. Fontaine, Y. Larring, T. Norby, T. Grande, R. Bredeesen: Dense Ceramic Membranes Based on Ion Conducting Oxides; Ann. Chim. Sci. Mat. 32/2 (2007) 197-212
- [FONT08] M.-L. Fontaine, T. Norby, Y. Larring, T. Grande, R. Bredeesen: Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors; in R. Mallada, M. Menéndez: Membrane Science and Technology, Volume 13; Elsevier Amsterdam (2008) ISBN 978-0-444-53070-7
- [FRAN11] J. Franz, V. Scherer: Impact of ceramic membranes for CO₂ separation on IGCC power plant performance; Energy Procedia 4 (2011) 645-652
- [GELL97] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester: The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry; CRC Press Boca Raton (1997) ISBN 0-8493-8956-9
- [GIL12] V. Gil, R.A. Strøm, L.J. Groven, M.-A. Einarsrud: La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2} Powders Prepared by Spray Pyrolysis; J. Am. Ceram. Soc. 95/11 (2012) 3403-3407
- [GREG06] E. Gregorová, W. Pabst, I. Boháčenko: Characterization of different starch types for their application in ceramic processing; J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 1301-1309
- [GROT06] C.J.T. de Grotthuss; Ann. Chim. 58 (1806) 54-73
- [HAMA02] S. Hamakawa, L. Li, A. Li, E. Iglesia: Synthesis and hydrogen permeation properties of membranes based on dense SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} thin films; Solid State Ionics 148/1-2 (2002) 71-81
- [HANC12a] R. Hancke, S. Fearn, J.A. K., R. Haugsrud: Determination of proton- and oxide ion tracer diffusion in lanthanum tungstate (La/W = 5.6) by means of ToF-SIMS; Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 13971-13978
- [HANC12b] R. Hancke, Z. Li, R. Haugsrud: Thermogravimetric relaxation study of the proton conductor lanthanum tungstate, La_{28-x}W_{4+x}O_{54+δv2-δ}, x = 0.85; Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 8043-8050
- [HAUG05] R. Haugsrud, Y. Larring, T. Norby: Proton conductivity of Ca-doped Tb₂O₃; Solid State Ionics 176/39-40 (2005) 2957-2961
- [HAUG06] R. Haugsrud, T. Norby: Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates; Nat. Mater. 5 (2006) 193-196
- [HAUG07a] R. Haugsrud, H. Fjeld, K.R. Haug, T. Norby: Mixed Ionic and Electronic Conductivity of Undoped and Acceptor-Doped Er₆WO₁₂; J. Electrochem. Soc. 154/1 (2007) B77-B81
- [HAUG07b] R. Haugsrud: Defects and transport properties in Ln₆WO₁₂ (Ln=La, Nd, Gd, Er); Solid State Ionics 178 (2007) 555-560
- [HAUG08] R. Haugsrud, C. Kjølseth: Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of La₆WO₁₂; J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1758-1765
- [HAUG09] R. Haugsrud: New high-temperature proton conductors for fuel cells and gas separation membranes; in Eds. W. Vielstich, H. Yokokawa, H.A. Gasteiger: Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications Vol. 5; John Wiley & Sons Chichester, UK (2009) ISBN 978-0-470-72311-1

- [HEMP96] R. Hempelmann: Hydrogen diffusion mechanism in proton conducting oxides; *Physica B* 226 (1996) 72-77
- [HOUG90] J. Houghton, G. Jenkins, J. Ephraums: *Climate change: the IPCC scientific assessment*; Cambridge University Press Cambridge (1990) ISBN 0-521-40360-X
- [HOUG92] J. Houghton, B. Callander, S. Varney: *Climate change: The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment*; Cambridge University Press Cambridge (1992) ISBN 0-5214-3829-2
- [IEA07] International Energy Agency (Eds.): *Legal aspects of Storing CO₂*; OECD/IEA Paris, Frankreich (2007) ISBN 978-92-64-03408-2
- [IVAN70] M.M. Ivanova, G.M. Balagina, E.Ya. Rode: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 6 (1970) 914
- [IVAN12] M. E. Ivanova, J. Seeger, J.M. Serra, C. Solis, W.A. Meulenbergh, W. Fischer, S. Roitsch, H.P. Buchkremer: Influence of the La₆W₂O₁₅ Phase on the Properties and Integrity of La_{6-x}WO_{12-δ}-based Membranes; *Chem. Mater. Res.* 2/1 (2012) 56-67
- [IWAH81] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda: Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen-Production; *Solid State Ionics* 3-4 (1981) 359-363
- [IWAH82] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda: High-Temperature Fuel and Steam Electrolysis Cells using Proton Conductive Solid Electrolytes; *J. Power Sources* 7 (1982) 293-301
- [IWAH88] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki: Proton Conduction in Sintered Oxides based on BaCeO₃; *J. Electrochem. Soc.* 135/2 (1988) 529-533
- [KREU94] K.-D. Kreuer, E. Schoenherr, J. Maier: Proton and Oxygen Diffusion in BaCeO₃ based Compounds - a combined thermal gravimetric Analysis and Conductivity Study; *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 278-284
- [KREU96] K.-D. Kreuer: Proton Conductivity: Materials and Applications; *Chem. Mater.* 8 (1996) 610-641
- [KREU97] K.-D. Kreuer: On the Development of Proton conducting Materials for technological Applications; *Solid State Ionics* 97/1-4 (1997) 1-15
- [KREU99] K.-D. Kreuer: Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides; *Solid State Ionics* 125/1-4 (1999) 285-302
- [KREU03] K.-D. Kreuer: Proton-Conducting Oxides; *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333-359
- [KRIE10] R. Kriegel, R. Kirchseisen, J. Töpfer: Oxygen stoichiometry and expansion behavior of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}; *Solid State Ionics* 181 (2010) 64-70
- [KRÖG56] F.A. Kröger, H.J. Vink: Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids; *Solid State Phys.* 3 (1956) 307-435
- [LARR95] Y. Larring, T. Norby: Protons in Rare Earth Oxides; *Solid State Ionics* 77 (1995) 147-151
- [LARR98] Y. Larring: Protons and Oxygen Vacancies in Acceptor-Substituted Rare Earth Oxides; PhD Dissertation, University of Oslo (1998)
- [LARR06] Y. Larring, R. Haugsrud, J.B. Smith, T. Norby, R. Bredesen: Hydrogen Flux through mixed ionic-electronic Membranes; in Eds. R. Bredesen, H. Ræder: *Procs. Ninth*

- International Conference on Inorganic Membranes; Lillehammer Norway (2006) 492-495, ISBN 978-82-14-04026-5
- [LASH10] A. Lashtabeg, J. Bradley, A. Dicks, G. Auchterlonie, J. Drennan: Structural and conductivity studies of Y10-xLaxW2O21; *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1095-1101
- [LEE05] T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran: Thin film preparation and hydrogen pumping characteristics of BaCe0.8Y0.2O3- δ ; *Solid State Ionics* 176 (2005) 1479-1484
- [LÉON08] A. Léon: *Hydrogen Technology - Mobile and Portable Applications*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008) ISBN 978-3-540-79027-3
- [LIN01] Y.S. Lin: Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective; *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 39-55
- [LIU05] H. Liu, R. Zailani, B.M. Gibbs: Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O2/CO2; *Fuel* 84/7-8 (2005) 833-840
- [LIU06] Y. Liu, X. Tan, K. Li: Mixed Conducting Ceramics for Catalytic Membrane Processing; *Cat. Rev.* 48 (2006) 145-198
- [MAFF05] N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan: An intermediate temperature direct ammonia fuel cell using a proton conducting electrolyte; *J. Power Sources* 140 (2005) 264-267
- [MAGR09] A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López, P. Núñez: new crystal structure and characterization of La6WO12 prepared by freeze-drying synthesis; *Dalton Trans.* (2009) 10273-10283
- [MAGR12] A. Magrasó, J.M. Polfus, C. Frontera, J. Canales-Vázquez, L.-E. Kalland, C.H. Hervoches, S. Erdal, R. Hancke, M. Saiful Islam, T. Norby, R. Haugrud: Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects; *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1762-1764
- [MATS05] H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki: Protonic-electronic mixed conduction and hydrogen permeation in BaCe0.9-xY0.1RuxO3- δ ; *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A488-A492
- [MCCA72] G.J. McCarthy, R.D. Fisher, G.G. Johnson Jr., C.E. Gooden; in *National Bureau St. Special Publication 364, Solid State Chemistry, Proceedings of the 5th Materials Research Symposium* (1972) 397
- [MEUL11] W.A. Meulenbergh, M. Ivanova, S. Roitsch, J.M. Serra; in Eds: A. Basile, S. Pereira Nuñez: *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*; Woodhead Publishing Series in Energy: Number 25; Woodhead Publishing Limited Cambridge UK (2011) ISBN 978-1-84569-969-7
- [MIST00] R.E. Mistler, E.R. Twinaime: *Tape Casting - Theory and Practise*; Wiley - The American Ceramic Society, Westerville Ohio (2000) ISBN 1-57498-029-7
- [MÜCK08] R. Mücke: Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC); *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 9*, Jülich (2008) ISBN 978-3-89336-529-6
- [MUNC00] W. Munch, K.-D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier: Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO3, BaZrO3, SrTiO3, and CaTiO3 using quantum molecular dynamics; *Solid State Ionics* 136 (2000) 183-189

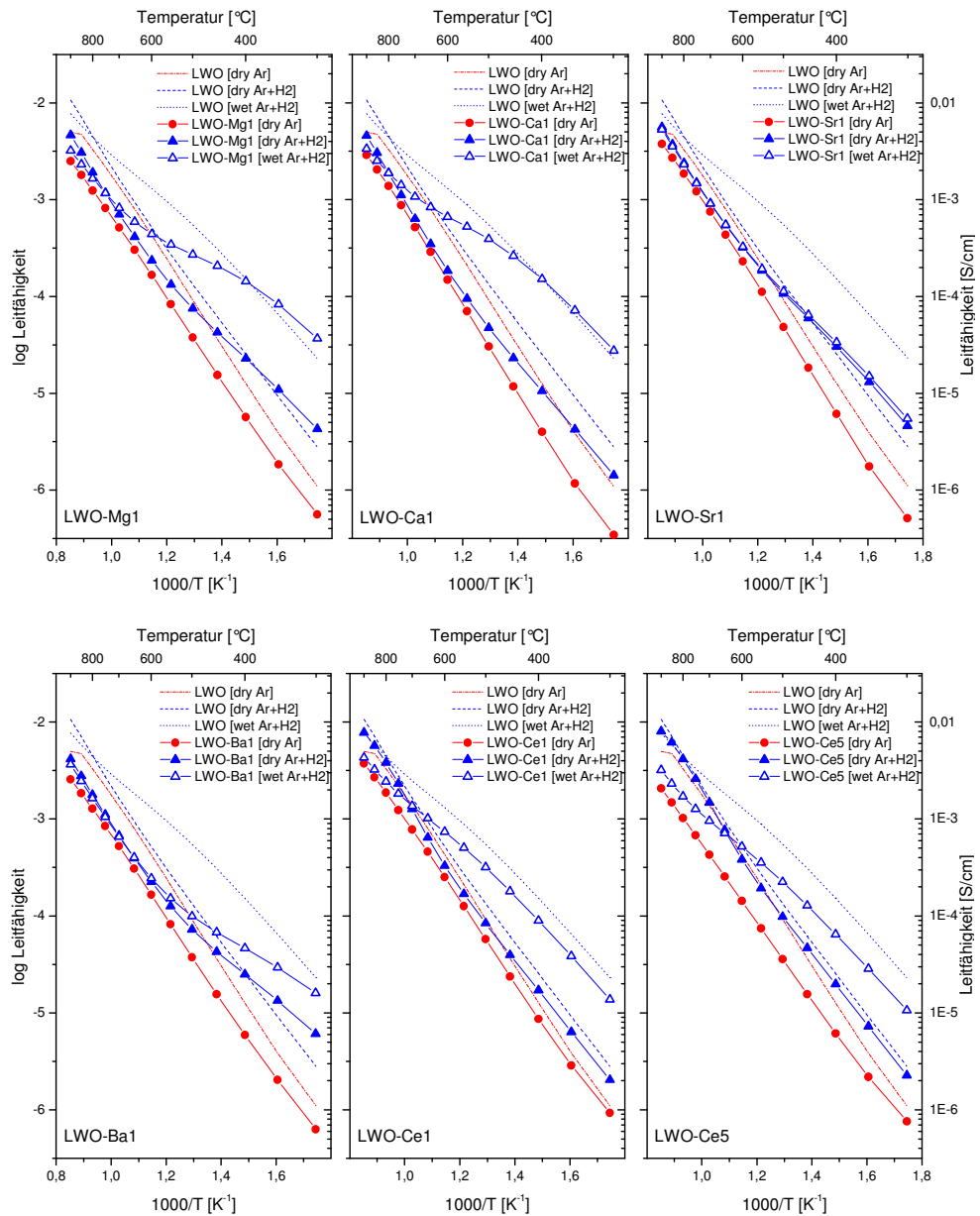
- [NÖLT02] J. Nölte: ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele; Wiley-VCH Weinheim (2002) ISBN 3-527-30351-0
- [NORB84] T. Norby, P. Kofstad: Electrical Conductivity and Defect Structure of Y₂O₃ as a Function of Water-Vapor Pressure; *J. Am. Ceram. Soc.* 67/12 (1984) 786-792
- [NORB86] T. Norby, P. Kofstad: Proton and Native-Ion Conductivities in Y₂O₃ at High-Temperatures; *Solid State Ionics* 20 (1986) 169-184
- [NORB99] T. Norby: Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects; *Solid State Ionics* 125 (1999) 1–11
- [NORB00] T. Norby, Y. Larring: Mixed hydrogen ion–electronic conductors for hydrogen permeable membranes; *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 139–148
- [NORB04] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring: Hydrogen in oxides; *Dalton Trans.* 19 (2004) 3012-3018
- [NORB06] T. Norby, R. Haugrud: Dense ceramic membranes for hydrogen separation; in Eds. A.F. Sammells, M.V. Mundscha: *Nonporous Inorganic Membranes*; Wiley-VCH Weinheim (2006) ISBN 3-527-31342-7
- [NORE13] www.norecs.com/index.php?page=ProboStat [Stand: 05.02.2013]
- [PECH67] M.P. Pechini; Method of prepared lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor; U.S. Patent No. 3 330 697 (1967)
- [PETR12] F. Petrakopoulou, G. Tsatsaronis: Production of hydrogen-rich fuels for pre-combustion carbon capture in power plants: A thermodynamic assessment; *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7554-7564
- [PFAF09] I. Pfaff, A. Kather: Comparative Thermodynamic Analysis and Integration Issues of CCS Steam Power Plants Based on Oxy-Combustion with Cryogenic or Membrane Based Air Separation; *Energy Procedia* 1 (2009) 495-502
- [PLÖT03] C. Plötz: Sequestrierung von CO₂ – Technologien, Potenziale, Kosten und Umweltwirkungen: Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003; in Eds. Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung, *Globale Umweltveränderungen: Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*; Springerverlag Berlin (2003) ISBN 3-540-40160-1
- [POUL09] A. Poullikkas, I. Hadjipaschalis, C. Christou: The cost of integration of zero emission power plants – A case study for the island of Cyprus; *Energy Policy* 37 (2009) 669-679
- [PRIN09] M. Prins, R. van der Ploeg, R. van der Berg, C. Patil: Technology advances in IGCC with CCS; in Eds. R.M. Davidson: *4th International Conference on Clean Coal Technologies – CCT 2009*; London, UK: IEA Clean Coal Centre (2009)
- [QI00] X. Qi, Y.S. Lin: Electrical conduction and hydrogen permeation through mixed proton-electron conducting strontium cerate membranes; *Solid State Ionics* 130 (2000) 149-156
- [RAGH01] S. Raghavan: Thermodynamic Stabilities of Lanthanum Tungstates Using a Calcium Fluoride Solid Electrolyte Galvanic Cell; *Min. Pro. Ext. Met. Rev.* 22 (2001) 221-230
- [REIM97] L. Reimer: *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*; Springer-Verlag Berlin (1997) ISBN 978-3-540-62568-1

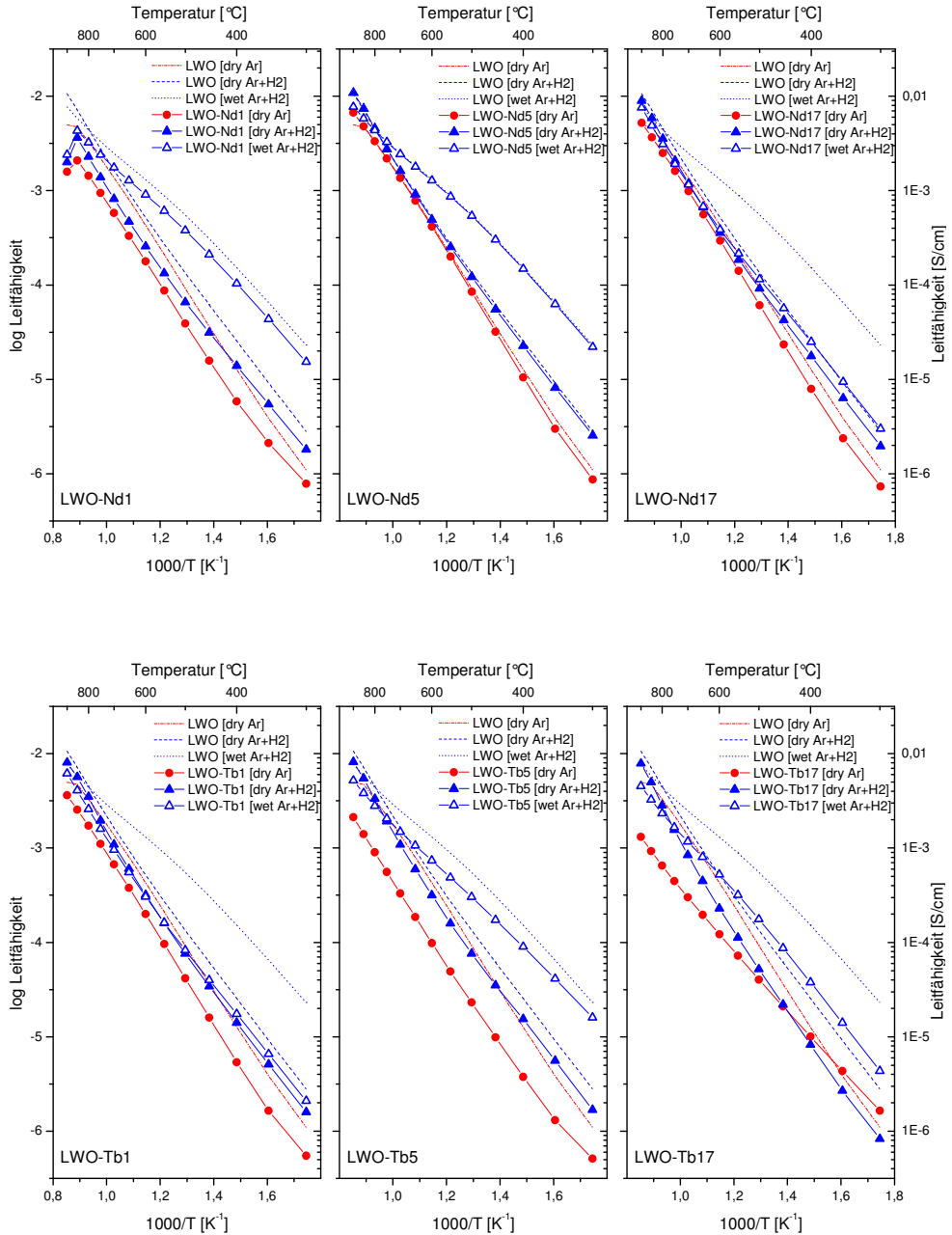
- [ROA11] J.J. Roa, A. Magrasó, M. Morales, P. Núñez, M. Segarra: Determination of hardness, Young's modulus and fracture toughness of lanthanum tungstates as novel proton conductors; *Ceram. Int.* 37 (2011) 1593-1599
- [RWE08] RWE Power Aktiengesellschaft: Programm Klimaschutz – IGCC-Kraftwerk mit CO₂-Abtrennung und -Speicherung; Essen (2008)
- [RWE09] RWE Power Aktiengesellschaft: CO₂-Wäsche – Modernster Klimaschutz für Kohlekraftwerke; Essen (2009)
- [SALM07] H. Salmang, H. Scholze, Hrsg. R. Telle: *Keramik*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007) ISBN 978-3-540-63273-3
- [SCHA10] W. Schafbauer: Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen; *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt*, Band 66, Jülich (2010) ISBN 978-3-89336-631-6
- [SCHE09] V. Scherer, J. Franz: Pre-Combustion Capture: General Concept, Evaluation of Membranes (Polymeric); in 10. Jülicher Werkstoffsymposium – Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants, Jülich, Deutschland; Forschungszentrum Jülich (2009)
- [SCHE11] V. Scherer, J. Franz; in Eds: D. Stolten, V. Scherer: Efficient Carbon Capture and Storage for Coal Power Plants; Wiley-VCH Weinheim (2011) 431-468, ISBN 978-3-527-33002-7
- [SCHI12] S. Schiebahn, E. Riensche, M. Weber, D. Stolten: Integration of H₂-Selective Membrane Reactors in the Integrated Gasification Combined Cycle for CO₂ Separation; *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 555-560
- [SCHM94] P.F. Schmidt u.a., Eds. W.J. Bartz: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*; Expert Verlag Renningen-Malmsheim (1994) ISBN 3-8169-1038-6
- [SCHO96] T. Schober, W. Schilling, H. Wenzl: Defect model of proton insertion into oxides; *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 653-658
- [SCHU76] Eds. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy: *The Hydrogen Bond*; North Holland Publishing Company Amsterdam-New York (1976)
- [SHAN76] R.D. Shannon: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides; *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751-767
- [SHIM96] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara: Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature; *Solid State Ionics* 86-88/1 (1996) 685-689
- [SHIM01] T. Shimura, S. Fujimoto, H. Iwahara: Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures; *Solid State Ionics* 143 (2001) 117-123
- [SOLÍ11] C. Solís, S. Escolástico, R. Haugsrud, J.M. Serra: La₅SrWO_{12-δ} Characterization of Transport Properties under Oxidizing Conditions: A Conductivity Relaxation Study; *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11124-11131
- [SONG04] S.-J. Song, E.D. Wachsman, J. Rhodes, S.E. Dorris, U. Balachandran: Hydrogen permeability of SrCe_{1-x}MxO_{3-δ} (x=0.05, M=Eu, Sm); *Solid State Ionics* 167 (2004) 99-105

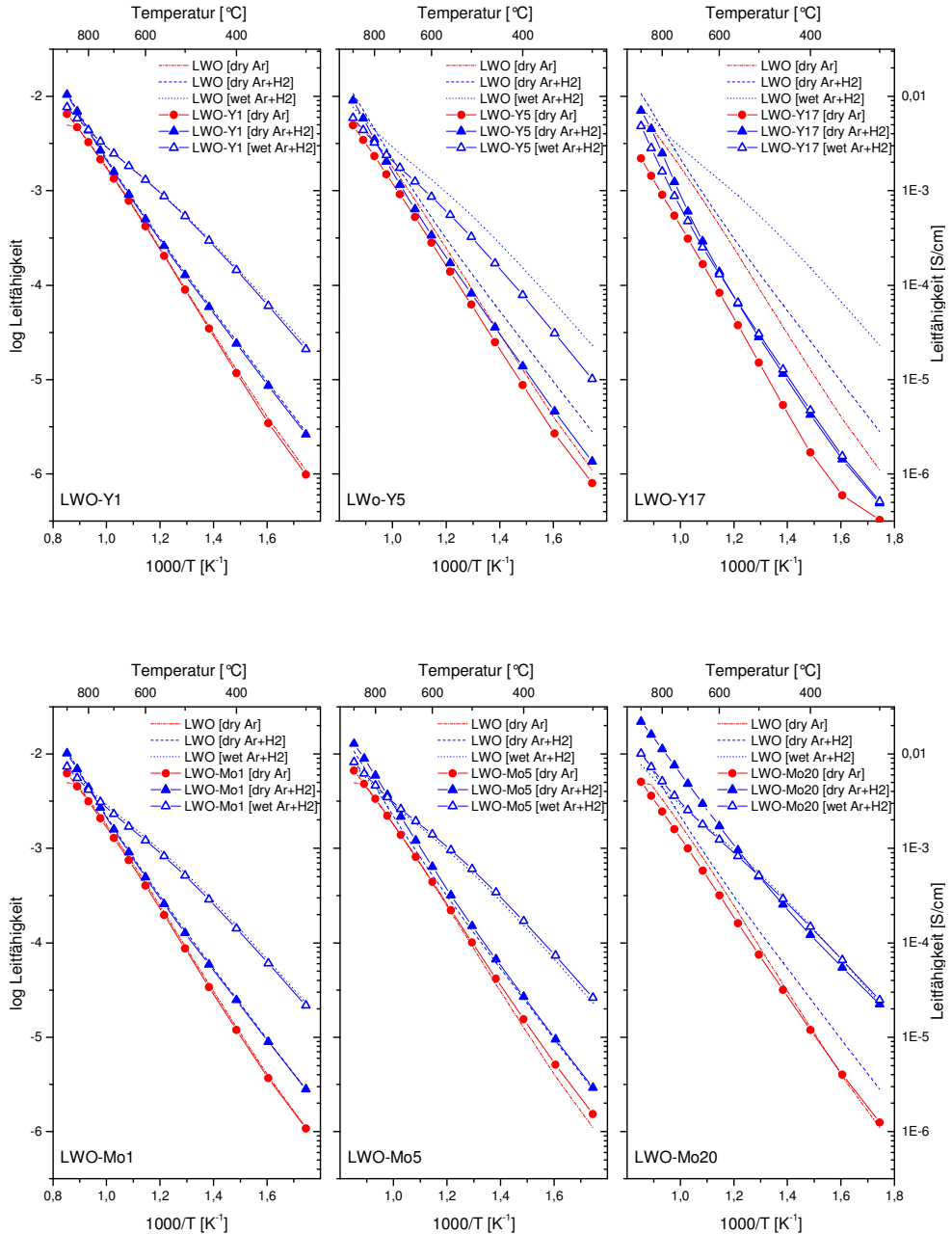
- [STOL10] D. Stolten: Hydrogen and Fuel Cells - Fundamentals, Technologies and Applications; Wiley-VCH Weinheim (2010) ISBN 978-3-527-32711-9
- [SUND05] K. Sundmacher, L.K. Rihko-Struckmann, V. Galvita: Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends; Catal. Today 104 (2005) 185-199
- [TAHE03] H. Taherparvar, J.A. Kilner, R.T. Baker, M. Sahibzada: Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs; Solid State Ionics 162-163 (2003) 297-303
- [TAKA80] T. Takahashi, H. Iwahara: Solid State Ionics - Protonic Conduction in Perovskite Type Oxide Solid-Solutions; Rev. Chim. Miner. 17/4 (1980) 243-253
- [TANI05] N. Taniguchi, T. Kuroha, C. Nishimura, K. Iijima: Characteristics of novel BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O₃ proton conducting ceramics and their application to hydrogen sensors; Solid State Ionics 176 (2005) 2979-2983
- [THOM56] D.G. Thomas, J.J. Lander: Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide; J. Chem. Phys. 25/6 (1956) 1136-1142
- [TZIM07] E. Tzimas, A. Mercier, C. Cormos, S.D. Peteves: Trade-off in emissions of acid gas pollutants and of carbon dioxide in fossil fuel power plants with carbon capture; Energy Policy 35 (2007) 3991-3998
- [VØLL12] E. Vøllestad, A. Gorzkowska-Sobas, R. Haugsrud: Fabrication, structural and electrical characterization of lanthanum tungstate films by pulsed laser deposition; Thin Solid Films 520 (2012) 6531-6534
- [WALL07] T.F. Wall: Combustion processes for carbon capture; Proceedings of the Combustion Institute 31/1 (2007) 31-47
- [WEI09] X. Wei, J. Kniep, Y.S. Lin: Hydrogen permeation through terbium doped strontium cerate membranes enabled by presence of reducing gas in the downstream; J. Membr. Sci. 345 (2009) 201-206
- [WEIR12] M. Weirich, J. Gurauskis, V. Gil, K. Wiik, M.-A. Einarsrud: Preparation of lanthanum tungstate membranes by tape casting technique; Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 8056-8061
- [YAJI91] T. Yajima, H. Iwahara: CaZrO₃-type hydrogen and steam sensors: trial fabrication and their characteristics; Sensors Actuators B 5 (1991) 145-147
- [YAMA04] S. Yamaguchi, S. Yamamoto, T. Shishido, M. Omori, A. Okubo: Performance of fuel cells based on thin proton conducting oxide electrolyte and hydrogen-permeable metal film anode; J. Power Sources 129 (2004) 4-6
- [YOSH76] M. Yoshimura, A. Rouanet: High Temperature Phase Relation in the System La₂O₃-WO₃; Mater Res. Bull. 11/2 (1976) 151-158
- [ZHAN03] G. Zhang, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu: Interfacial resistances of Ni-BCY mixed-conducting membranes for hydrogen separation; Solid State Ionics 159 (2003) 121-134
- [ZHAN09] S. Zhana, X. Zhu, B. Ji, W. Wang, X. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. Lin: Preparation and hydrogen permeation of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} asymmetrical membranes; J. Membr. Sci. 340 (2009) 241-248

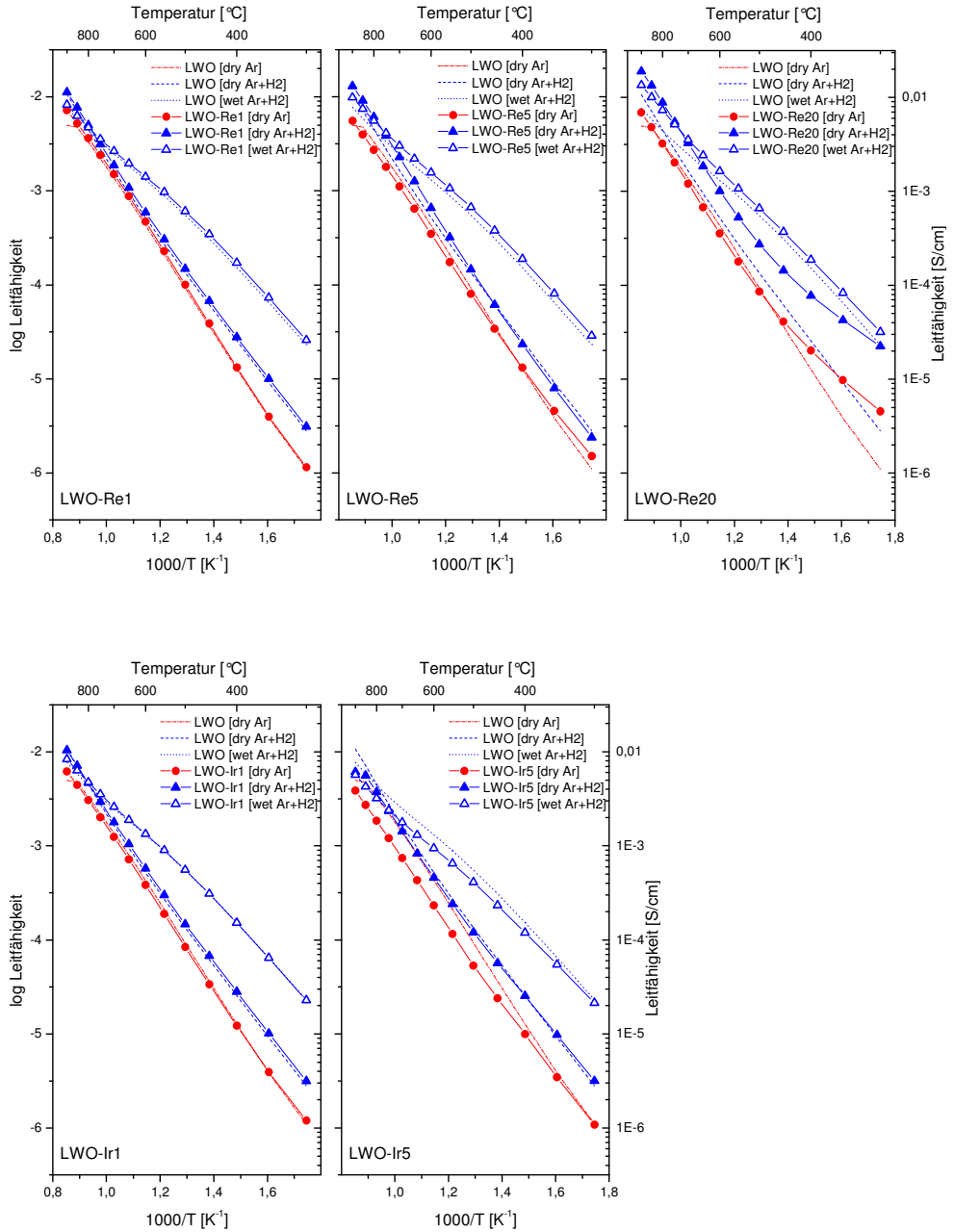
7. Anhang

Leitfähigkeiten aller substituierter Materialien im Vergleich zum unsubstituierten LWO5,4#P

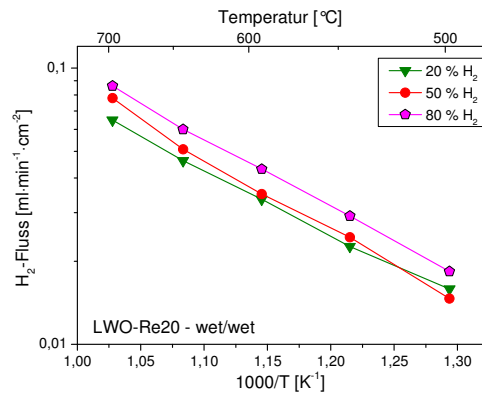
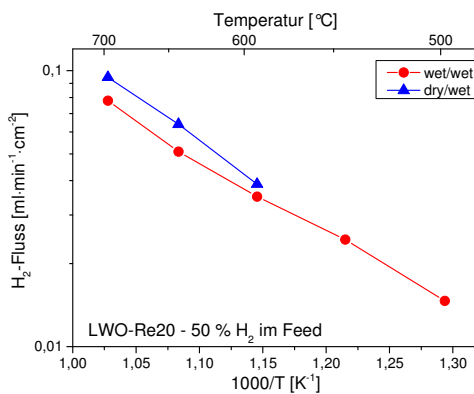
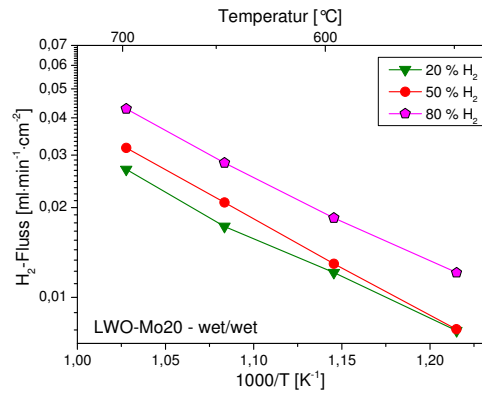
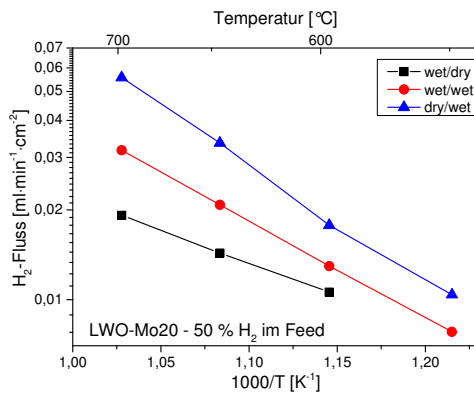
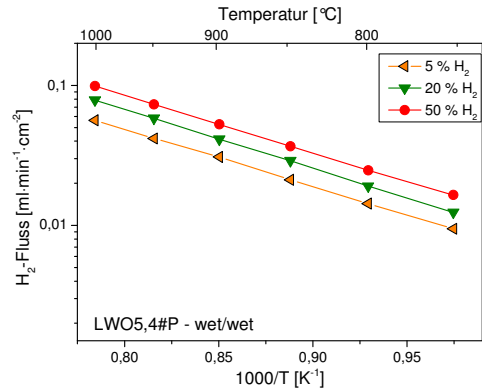
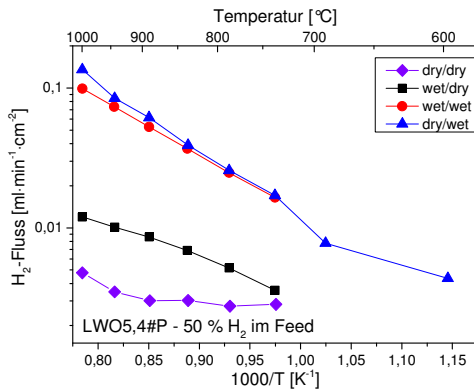


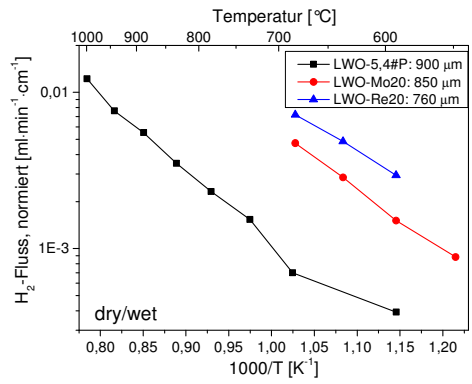
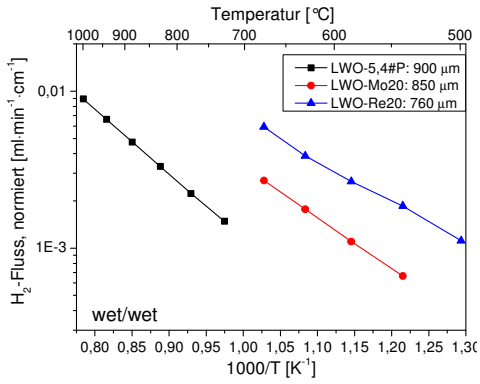






Wasserstoffflüsse durch LWO5,4#P, LWO-Mo20 und LWO-Re20 – Auftragung als $\log j$ über $1/T$





Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als Doktorandin am Institut für Energie- und Klimaforschung IEK-1 – Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren – des Forschungszentrums Jülich im Rahmen der HGF-Allianz MEM-BRAIN.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Detlev Stöver für die interessante Themenstellung, die Betreuung und die Übernahme des Hauptreferats, PD Dr. Martin Bram danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Koreferats, Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts danke ich an dieser Stelle für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die stets vorhandene Hilfsbereitschaft und die hervorragende Zusammenarbeit. Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Mariya Ivanova für die Betreuung meiner Arbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen bedanken. Dr. Wilhelm A. Meulenberg danke ich für seine bedingungslose Hilfe bei allen kleineren und größeren Problemen sowie seine positive und fröhliche Art. Bei Dr. Stefan Baumann und Dr. Falk Schulze-Küppers möchte ich mich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, ihre aufmunternden Worte und die freundliche Unterstützung bedanken.

Auch meiner nicht geringen Anzahl an Bürokollegen möchte ich danken. Vielen Dank für die kurzweilige Zeit hinterm Schreibtisch an die Gruppe aus dem Cosy, an Dr. Wolfgang Schafbauer, Dr. Ana-Paula Cysne Barbosa, Dr. Mariya Ivanova, Dr. Michael Cyperek und Dr. Uwe Sebold. Ebenso möchte ich bei all meinen Doktorandenkollegen für die stets vorhandene Unterstützung und Kameradschaft bedanken. Mein Dank gilt darüber hinaus Ji Youn Kim, die mir im Rahmen ihres Praktikums eine große Hilfe war.

Ich danke außerdem allen Kollegen, die mich bei meinen experimentellen Arbeiten tatkräftig unterstützt haben: Dr. Wolfgang Schafbauer (Folienguß), Volker Bader (Wärmehandlungen), Dr. Werner Fischer und Mirko Ziegner (XRD), Andrea Hilgers und Sigrid Schwartz-Lückge (Pulvercharakterisierungen), Dr. Frank Tietz und Marie-Theres Gerhards (thermische Analysen), Dr. Doris Sebold (REM), Dr. Stefan Roitsch (TEM) und den Kollegen vom ZCH (chemische Analysen). Mark Kappertz danke ich für die Hilfe bei der Probenpräparation und die vielen unterhaltsamen Stunden in der Metallographie.

Den Projektpartnern aus MEM-BRAIN und MEM-OXYCOAL danke ich für den guten persönlichen Kontakt, die vielen konstruktiven Diskussionen und die Durchführung vieler Messungen: Dr. Tobias Scherb und Dr. Gerhard Schumacher vom Helmholtz-Zentrum Berlin, Dr. José Serra, Dr. Sonia Escolástico und Dr. Cecilia Solís vom Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in Valencia, Spanien, sowie Prof. Hans-Dieter Wiemhöfer und Kerstin Schmale von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

Ein besonders großer Dank geht an meine Eltern. Vielen Dank, dass ihr immer für mich da wart und stets an mich geglaubt habt! Und am Schluss möchte ich den größten Dank meinem Mann Thorben für seine absolute Unterstützung in allen Lebenslagen aussprechen. – **Vielen Dank an alle!**

Band / Volume 174

High-Quality Thorium TRISO Fuel Performance in HTGRs

K. Verfondern, H. Nabielek, M.J. Kania, H.-J. Allelein (2013), viii, 109 pp

ISBN: 978-3-89336-873-0

Band / Volume 175

Characterization of effective hydraulic properties of unsaturated porous media using spectral induced polarization (SIP)

K. Breede (2013), xiv, 72 pp

ISBN: 978-3-89336-875-4

Band / Volume 176

Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik

F. Köhler (2013), i, 100 pp

ISBN: 978-3-89336-876-1

Band / Volume 177

Grundlagen für die Transformation von Energiesystemen

Texte und Ergebnisse der Cadenabbia-Tagung 2012

der Konrad-Adenauer-Stiftung und des Forschungszentrum Jülich GmbH

L. Gruber, J.-F. Hake (Eds.) (2013), VI, 114 pp

ISBN: 978-3-89336-877-8

Band / Volume 178

**Thermo - mechanical investigations and predictions
for oxygen transport membrane materials**

G. Pećanac (2013), 143 pp

ISBN: 978-3-89336-878-5

Band / Volume 179

**Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter
Feuerfestwerkstoffe**

E. Skiera (2013), III, 133 pp

ISBN: 978-3-89336-885-3

Band / Volume 180

**Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-
Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflusssputterns**

M. Haydn (2013), XVI, 174 pp

ISBN: 978-3-89336-886-0

Band / Volume 181

**Characterization and stability investigation of water dispersible colloids
(WDCs) in natural soils**

C. Jiang (2013), X, 102 pp

ISBN: 978-3-89336-887-7

Band / Volume 182

**Monazite-type Ceramics for Conditioning of Minor Actinides:
Structural Characterization and Properties**

C. Babelot (2013), x, 127 pp

ISBN: 978-3-89336-889-1

Band / Volume 183

**High-rate growth of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon
for thin-film silicon solar cells using dynamic very-high frequency plasma-
enhanced chemical vapor deposition**

T. Zimmermann (2013), x, 126 pp

ISBN: 978-3-89336-892-1

Band / Volume 184

IEK-3 Report 2013. Durable Electrochemical Process Engineering

(2013), ca. 180 pp

ISBN: 978-3-89336-893-8

Band / Volume 185

**Light Trapping with Plasmonic Back Contacts in Thin-Film Silicon Solar
Cells**

U. W. Paetzold (2013), X, 175 pp

ISBN: 978-3-89336-895-2

Band / Volume 186

**Plant-plant interactions, biodiversity & assembly in grasslands
and their relevance to restoration**

V. M. Temperton (2013)

ISBN: 978-3-89336-896-9

Band / Volume 187

**Ab initio investigation of ground-states and ionic motion in particular
in zirconia-based solid-oxide electrolytes**

J. A. Hirschfeld (2013), v, 144 pp

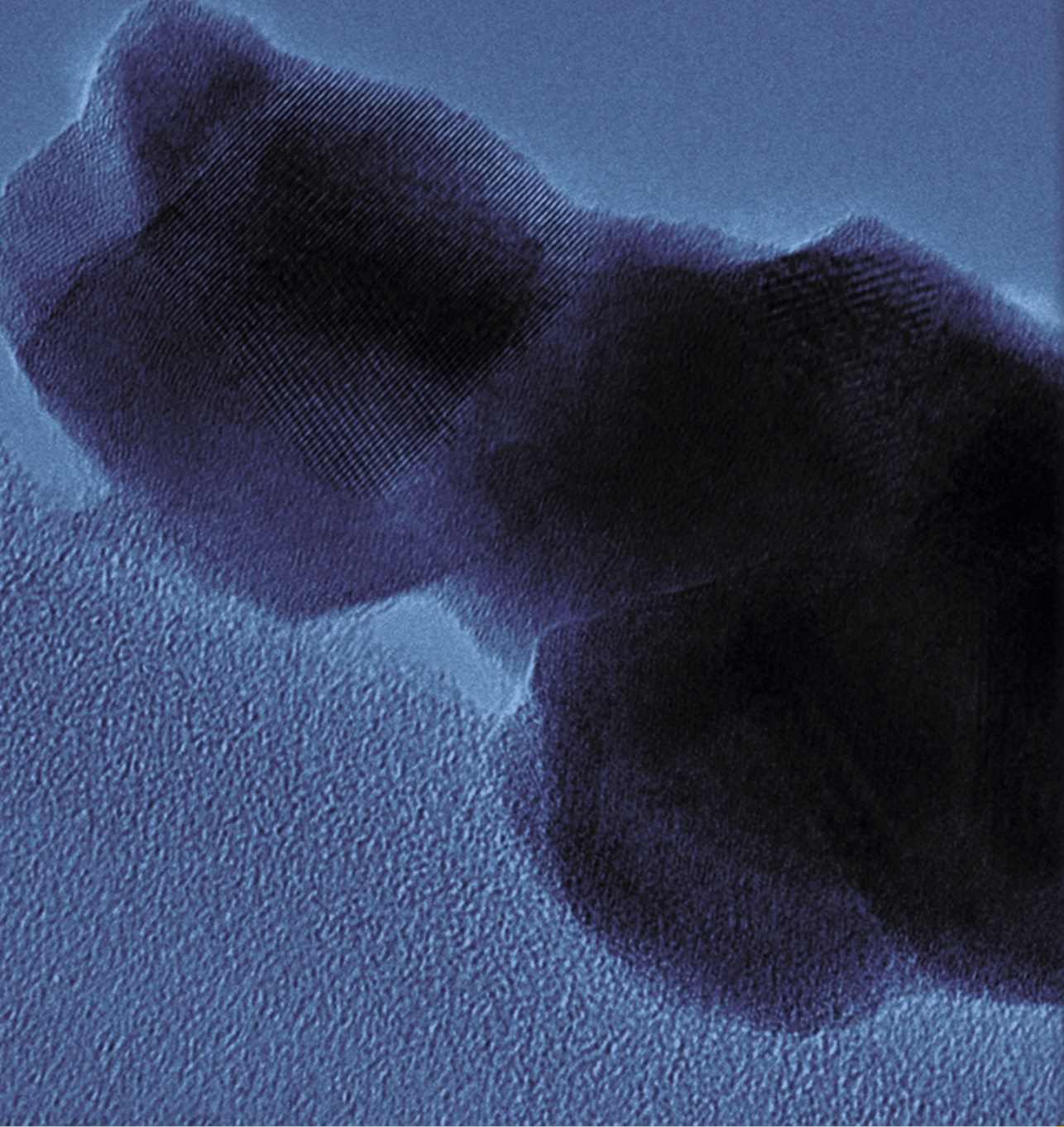
ISBN: 978-3-89336-897-6

Band / Volume 188

**Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen
auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung
aus Gasgemischen**

J. Seeger (2013), V, 130 pp

ISBN: 978-3-89336-903-4



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 188
ISBN 978-3-89336-903-4

